

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL REFORMADO DE BIOETANOL EN UN REACTOR CATALÍTICO DE MEMBRANA

Trabajo realizado por:

Marianela Reyes Rodríguez

Dirigido por:

Dr. Jordi Llorca Piqué

Máster en:

Ingeniería Ambiental

Barcelona, octubre de 2016

Instituto de Técnicas Energéticas



TREBALL FINAL DE MÀSTER

*And I believe
That angels breathe
And that love will live on and never leave
“To where you are” – Josh Groban*

A mi Ángel, a quien le debo lo que soy

Agradezco de manera especial a mi tutor el Dr. Jordi Jorca Piqué, no sólo por su dedicación durante estos meses de trabajo enfocados a la elaboración de mi Trabajo Final de Máster, sino también por su inmensa motivación como docente, por toda la pasión que nos ha transmitido durante las horas de clases y por su extraordinaria calidad humana, me siento afortunada de haber contado con él.

Agradezco al Dr. Alí Hedayati, quien ha ofrecido toda su disposición para enseñarme desde cero todos los conceptos principales para llevar a cabo esta investigación, que involucran muchos años de su trabajo personal en el área. Gracias por la paciencia que han tenido conmigo y por el trato amigable que he recibido.

Agradezco a mi padre y a mi hermana, por su apoyo desde la distancia, por su amor que traspasa fronteras, por los valores que hemos formado como familia que me han hecho ser quien soy. Gracias por ser mi primer referente en perseverancia y por creer en mí y en que era capaz de afrontar con honores esta aventura.

Por último, a mi pareja Ignasi, quien ha sido un apoyo incondicional durante todo el máster. Me ha regalado todo su tiempo y comprensión y junto a su familia definitivamente han hecho que me sienta como en casa.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Planteamiento del problema y justificación.....	3
I.2. Objetivos	4
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	5
II.1. Panorama energético	5
II.1.1 Fuentes de energía primaria	5
II.1.2 Panorama de la electricidad	6
II.1.3 Situación actual del uso del hidrógeno	7
II.1.4 Relación entre la energía y las emisiones de CO ₂	8
II.2. El Hidrógeno	10
II.2.1 Producción del Hidrógeno	11
II.3. Pilas de combustible.....	14
II.4. Biocombustibles	17
II.5. Bioetanol	17
II.5.1 Producción de bioetanol	19
II.6. Reformado con vapor de agua de etanol.....	23
II.6.1 Consideraciones cinéticas y termodinámicas.....	24
II.6.2 Actividad catalítica en el proceso de reformado.....	26
II.6.3 Consideraciones del reformado de bioetanol bruto vs etanol puro	29
II.6.4 Desactivación del catalizador	30
II.7. Reactores catalíticos de membrana para el ESR	33
II.7.1. Membranas de paladio y membranas de cerámica	34
CAPÍTULO III. ESTADO DEL ARTE.....	38
CAPÍTULO IV. CASO DE ESTUDIO	46
IV.1. Disposición general de la unidad de reformado	46
IV.1.1 Preparación del catalizador	46
IV.1.2 Etapas de operación	49
IV.1.3 Justificación / beneficios de la unidad utilizada	49
IV.2. Balance de materia y energía del sistema.....	50
IV.3. Caracterización del bioetanol comercial	51
CAPÍTULO V. METODOLOGÍA.....	52
V.1. Parámetros de operación de las pruebas de actividad catalítica.....	52
V.2. Método analítico	54
V.2.1 Incertidumbre.....	55
CAPÍTULO VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56
VI.1. Balance de masa	56
VI.2. Ensayos de permeabilidad de la membrana	59
VI.3. Ensayos de ESR del bioetanol. Condiciones de operación	61
VI.3.1 Influencia de la relación S/C de la mezcla de alimentación	62
VI.3.2 Influencia de la presión del retenido.....	65
VI.4. Ensayos de ESR del bioetanol respecto al etanol sintético	70
CAPÍTULO VII. CONCLUSIÓN	74
CAPÍTULO VIII. REFERENCIAS	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución mundial del suministro de energía primaria de 1971 a 2013 (a) por combustible (Mtep) y (b) por región. Fuente: [27].....	5
Figura 2. Perspectiva de crecimiento de la demanda mundial de energía primaria. Fuente: [28].....	6
Figura 3. Generación global de electricidad, por fuentes. Fuente: [28]	6
Figura 4. Generación global de electricidad y las emisiones de CO ₂ relacionadas. Fuente: [28]	7
Figura 5. Volumen de producción de las pilas de combustible por tipo de aplicación. Fuente: [31]	7
Figura 6. Emisiones de CO ₂ relacionadas con la energía global, por sector y región. Fuente: [1]	8
Figura 7. Propiedades del Hidrógeno	10
Figura 8. Fuentes de energía primaria del hidrógeno, vías de conversión y aplicación. Fuente: [35]..	10
Figura 9. Materias primas y procesos para la producción de hidrógeno. Fuente: Elaboración propia a partir de [38]	12
Figura 10. Funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM. Fuente: [46]	15
Figura 11. Balance de carbono en la producción y uso del etanol mediante combustión. Fuente: elaboración propia	18
Figura 12. Procesos de purificación y tipos de alcohol resultante. Fuente: elaboración propia a partir de Cristal Union.....	19
Figura 13. Diagrama de flujos general de la producción de etanol a partir de la caña de azúcar.	22
Figura 14. Diagrama de flujos general de la producción de etanol a partir del maíz. a) Molienda seca. b) Molienda húmeda. Fuente: elaboración propia	22
Figura 15. Diagrama general de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica. Fuente: Elaboración propia	22
Figura 16. Mecanismo del reformado con vapor de agua de etanol. Fuente: [23]	26
Figura 17. Sinterización de la fase activa y de los poros del soporte.....	32
Figura 18. Esquema de un reactor catalítico de membrana de Pd. El permeado puede o no ser asistido por un gas de barrido. Fuente: Elaboración propia.....	33
Figura 19. Solubilidad del hidrógeno en varios metales a 1atm. [Solubilidad]: cm ³ _{H₂} /100g _{metal} . Fuente: [26].....	35
Figura 20. Permeabilidad (a) y selectividad (b) de las membranas Pd soportados sobre diferentes materiales, respecto al espesor de la capa superficial, y respecto al método de fabricación (debajo). Fuente: [26]	35
Figura 21. Permeabilidad de membranas de Pd y sílice, soportados sobre alúmina. Fuente: [118]	37
Figura 22. Esquema del reformado de alcoholes para la producción de H ₂ puro usando (A) un sistema convencional de reactores en serie y (B) reactor de membrana catalítica. Fuente: [61].....	37
Figura 23. Esquema de tipos de reactores de membrana A) Reactor de membranas por etapas y B) Reactor de membrana catalítico (CMR). Fuente: [129].....	47
Figura 24. Esquema del sistema de reformado. Fuente: modificado a partir de [50].	47
Figura 25. Sistema de reformado con sus componentes principales (a) vista frontal exterior (b) vista posterior interior	48
Figura 26. Balance de materia y energía en el sistema de reformado. Fuente [3]	50
Figura 27. Entradas y salidas de exergía en la unidad de reformado (12bar, 923K, 300 µl/min). Fuente: [3].....	50
Figura 28. Composición porcentual de las corrientes permeadas a través de la membrana.	59

Figura 29. Influencia de la relación S/C en el hidrógeno, metano y óxido de carbono producido por la reacción de reformado (composición porcentual en el gas de salida sin membrana). Bioetanol.....	63
Figura 30. Influencia de la composición de entrada (S/C) en la tasa volumétrica de hidrógeno producido ($V_{H_2, p+r}$) y permeado ($V_{H_2, p}$) y en la recuperación de hidrógeno (R_{H_2} , eje secundario). Bioetanol.....	63
Figura 31. Influencia de la composición de entrada (S/C) en: a) Rendimiento de hidrógeno producido ($\theta_{H_2, p+r}$) y permeado ($\theta_{H_2, p}$), b) Eficiencia global (η_{H_2}). Bioetanol.....	64
Figura 32. Influencia de la presión de reacción (P) en el hidrógeno, metano y óxido de carbono producido por la reacción de reformado (composición porcentual en el gas de salida sin membrana). Bioetanol.....	66
Figura 33. Influencia de la presión de reacción (P) en la tasa volumétrica de hidrógeno producido ($V_{H_2, p+r}$) y permeado ($V_{H_2, p}$) y en la recuperación de hidrógeno (R_{H_2} , eje secundario). Bioetanol.....	67
Figura 34. Influencia de la presión de reacción (P) en: a) Rendimiento de hidrógeno producido ($\theta_{H_2, p+r}$) y permeado ($\theta_{H_2, p}$), b) Eficiencia global (η_{H_2}). Bioetanol.....	67
Figura 35. Comparación del rendimiento en términos de tasa volumétrica de los productos principales para ESR operando con membrana (barras azules) y sin membrana (barras verdes). S/C = 3. P = 10 bar. BioE ₍₁₎	68
Figura 36. Influencia de la presión de reacción (P) en la tasa volumétrica de hidrógeno producido ($V_{H_2, p+r}$) y permeado ($V_{H_2, p}$) y en la recuperación de hidrógeno (R_{H_2} , eje secundario). S/C = 3, EtOH ₍₀₎ y BIO ₍₁₎	70
Figura 37. Influencia de la presión de reacción (P) en: a) Rendimiento de hidrógeno producido ($\theta_{H_2, p+r}$) y permeado ($\theta_{H_2, p}$), b) Eficiencia global (η_{H_2}). S/C = 3, EtOH ₍₀₎ y BIO ₍₁₎	71
Figura 38. Influencia de la presión de reacción (P) en el hidrógeno, metano y óxido de carbono producido por la reacción de reformado (composición porcentual en el gas de salida). S/C = 3, EtOH ₍₀₎ y BIO ₍₁₎	72
Figura 39. Comparación del rendimiento en términos de tasa volumétrica de los productos principales para ESR operando con membrana (barras azules) y sin membrana (barras verdes). S/C = 3. P = 10 bar. EtOH ₍₀₎ y BioE ₍₁₎	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación los procesos para la producción de hidrógeno. Fuente: elaboración propia a partir de [40].....	13
Tabla 2. Características de las principales pilas de combustible. Fuente: [45].....	15
Tabla 3. Comparación de estudios de ESR a alta temperatura con diferentes catalizadores.....	38
Tabla 4. Identificación de las mezclas de alimentación usadas.....	52
Tabla 5. Resumen de las condiciones operacionales de experimentación.....	53
Tabla 6. Balance de masa del proceso de reformado de etanol sin normalización.....	56
Tabla 7. Balance de masa del proceso de reformado de etanol normalizado.....	57
Tabla 8. Rendimientos del reformado de etanol respecto al etanol de entrada (mol _x /mol _{EtOH}).....	58
Tabla 9. Resultados comparativos de $V_{H_2, p+r}$, $V_{H_2, p}$, $P_{H_2, p}$, $\theta_{H_2, p+r}$, $\theta_{H_2, p}$ y η_{H_2} en los estudios con Bioetanol comercial.....	61
Tabla 10. Resultados comparativos de $V_{H_2, p+r}$, $V_{H_2, p}$, $P_{H_2, p}$, $\theta_{H_2, p+r}$, $\theta_{H_2, p}$ y η_{H_2} del BioE ₍₁₎ y el EtOH ₍₀₎	70

RESUMEN

El bioetanol bruto, obtenido por fermentación de biomasa, podría ser aprovechado como materia prima renovable para la producción de hidrógeno, para lo cual el desarrollo de catalizadores activos, selectivos y estables para el reformado del bioetanol es un punto clave. En el presente trabajo se ha estudiado de manera experimental el reformado con vapor de agua (ESR) de bioetanol comercial, en estado de equilibrio (análisis estático) sobre un catalizador de Pd-Rh/CeO₂ (1,3g) en un reactor catalítico de membrana, equipado con membranas comerciales selectivas al hidrógeno de 30 μm Pd-Ag apoyadas sobre 43 μm de acero inoxidable poroso (PSS) con una superficie total activa de 30,4 cm², bajo diferentes condiciones de operación en cuanto a la presión de la reacción (6 a 10 bar) y la relación agua / carbono de la mezcla de entrada (S/C de 1,6 a 3). La temperatura de la reacción se ha mantenido constante e igual a 650 °C.

A presión igual a la atmosférica (membrana desconectada del sistema, sistema funcionando como un simple reactor de lecho fijo), la conversión del bioetanol fue siempre completa. Los productos principales han sido H₂ (49-56%), CH₄ (20-28%), CO₂ (21-22%) y CO (<3%), cuya variabilidad ha dependido de la relación S/C en la mezcla de entrada. Al presurizar el sistema en cambio (con la membrana aun desconectada del sistema) las proporciones en el gas reformado se han visto modificadas, por la acción de la presión sobre la reacción de reformado (de acuerdo al principio de Le Châtelier). Menores presiones y un exceso de agua en la alimentación mejoran la conversión de etanol a H₂ al mismo tiempo que reducen la formación indeseable de acetaldehído, ya que promueven las reacciones de MSR y WGS. Se ha obtenido un porcentaje máximo de hidrógeno en la salida reformada de 56,1% \pm 0,2% (20,5% \pm 0,2% de CH₄ y 1,8% \pm 0,2% de CO).

Al permitir el paso hacia la membrana, la reacción global de reformado se potenció significativamente por la eliminación continua del hidrógeno del gas reformado, gracias al paso de éste a través de la membrana. Así, el equilibrio de las reacciones MSR y WGS se ha desplazado hacia los productos permitiendo rendimientos más altos de hidrógeno. Concretamente, la presión tuvo un efecto positivo sobre el porcentaje de recuperación de hidrógeno de la membrana (R_{H_2}), el rendimiento de hidrógeno total ($\theta_{H_2,p+r}$) y la eficiencia global del sistema (η_{H_2}), debido al aumento de la fuerza motriz para la permeancia del hidrógeno a través de la membrana (Ley de Sieverts). Los mejores resultados se han obtenido para P = 10 bar, alcanzando valores hasta 85,7 \pm 0,1% para R_{H_2} , 72,1 \pm 0,2% para $\theta_{H_2,p+r}$ y η_{H_2} hasta 40,4 \pm 0,1%. En este caso, el efecto de la relación S/C sobre los resultados fue menos relevante que el efecto de la presión. De esta forma se tiene que el caudal molar de H₂ de salida en el reactor de membrana ha alcanzado un valor máximo de 1,38 mol \cdot kg_{cat}⁻¹ \cdot min⁻¹, que es 4,6 veces superior al valor reportado para el sistema funcionando sin membrana, bajo las mismas condiciones de operación.

Comparando el sistema operando con bioetanol comercial (bioetanol de origen agrícola 75-94% puro, deshidratado) y con etanol sintético (99,9% puro) se evidencia que el rendimiento es muy similar, siendo los resultados del etanol sintético sólo 6% superiores a los del bioetanol, por lo que se intuye que las impurezas presentes en el bioetanol no afectan de forma significativa el comportamiento estático del reactor y del catalizador, ya que son reformados en las mismas condiciones de operación

El rendimiento obtenido con el reactor de membrana es equivalente a pasadas investigaciones sobre el mismo sistema, aun cuando se ha tenido una limitación especial por el desgaste de la membrana debido a su uso durante más de 600h en estudios anteriores.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La producción de fuentes de energía renovables con una disminución drástica de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI's) es un desafío clave para el desarrollo sostenible para el siglo 21. Del total de GEI's de origen antropogénico, las emisiones procedentes del sector de la energía representan aproximadamente dos tercios [1], en consecuencia, la acción efectiva en el sector de la energía es esencial para abordar el problema del cambio climático. De hecho, en la COP21¹ en París se ha construido un acuerdo sobre el clima que considera la energía una parte central de la solución, dirigiendo las inversiones hacia el camino del *low-carbon* y sin dejar de apoyar el crecimiento económico y el desarrollo [2].

El panorama energético actual sigue estando basado en su mayoría en el uso de combustibles fósiles, lo que inevitablemente implica un aporte en emisiones de CO₂ a la atmósfera, y a menudo de otros contaminantes, al ya preocupante escenario del cambio climático y de la contaminación atmosférica. Bajo esta perspectiva, suena lógico buscar vías alternativas para producir energía a nivel descentralizado y sin emisiones contaminantes, a través de la introducción de un portador de energía que sea posible de obtener a partir de fuentes renovables, mediante procesos que logren ser a gran escala y altamente eficientes, de manera que se logre romper el impacto ambiental local de los combustibles y reducir el calentamiento global.

Como una alternativa a los combustibles fósiles, el hidrógeno es considerado como un portador de energía limpia que puede ser quemado, de forma similar a combustibles carbonosos convencionales, o puede convertirse directamente en electricidad en las pilas de combustible. Estos sistemas de energía a partir del hidrógeno se encuentran entre los sistemas sostenibles prometedores para el futuro del sector de la producción de energía, sobre todo cuando el hidrógeno se obtiene de fuentes renovables. No obstante, la realización de esta promesa depende de los avances en la producción y separación de hidrógeno puro [3].

Existen dos grandes desventajas en el uso de cualquier portador de energía que no tienen las fuentes primarias: la primera es la pérdida neta de energía, al transformar un tipo de energía a otra. Además, cada transformación implica un proceso y una instalación adicional en la cadena, por lo tanto, en última instancia, un aumento del coste unitario de la energía. La pérdida que se produce utilizando un vector de energía intermedio sin duda representa un empeoramiento de los resultados globales, pero esta desventaja podría limitarse si en los procesos posteriores el portador es capaz de aumentar el rendimiento de la producción de energía respecto a los que se obtienen con la fuente de partida. Efectivamente éste es el caso del hidrógeno, que a través de las pilas de combustible permite la producción de electricidad, una forma valiosa de energía, con un excelente rendimiento, junto con la cogeneración de energía térmica [4]. La eficiencia de las pilas de combustible para la conversión de energía es mayor que la del proceso de combustión, y además apenas generan contaminantes.

En cuanto a la producción del hidrógeno, el reformado con vapor de agua de diferentes combustibles es el proceso menos costoso para su producción a gran escala. De manera general, se produce comercialmente a partir del reformado con vapor de metano [5][6], pero recientemente se ha prestado mucha atención al etanol por los significativos avances que ha habido en su producción a partir de biomasa, como una fuente de energía renovable [7]–[9]. En comparación con el metano, el

¹ Conference of the Parties

bioetanol se puede reformar a una temperatura significativamente más baja y presenta varias ventajas cuando se compara con otros combustibles: es más fácil de almacenar, manejar y transportar de forma segura debido a su menor toxicidad y volatilidad [10], [11]. Además, este alcohol puede ser bio-producido de manera sencilla y económica a partir de una amplia variedad de fuentes de biomasa, incluidas las melazas de caña de azúcar, materiales lignocelulósicos y desechos de agroindustrias. Esta alternativa resulta interesante ya que además de reducir el uso de recursos fósiles, permite un balance más favorable de CO₂ asociado al proceso de reformado, debido a que la producción del biocombustible implica una fijación previa del CO₂, durante el crecimiento de la biomasa necesaria.

El agotamiento del petróleo y las preocupaciones ambientales están ejerciendo presión para buscar nuevas fuentes renovables. Así, la producción de biocombustibles, por ejemplo, bioetanol y el biodiésel, para ser utilizados en el sector del transporte, ha experimentado un aumento significativo en la última década gracias a las políticas energéticas favorables en varios países. El bioetanol y el biodiésel, puro o en forma de mezclas, ya están siendo implementados dentro de una red de distribución para los propósitos de automoción. Por ello, sería un buen punto de partida para proponer la utilización del bioetanol (y de otros subproductos como la glicerina) para la producción de hidrógeno a través de procesos de reformado. Teniendo en cuenta la tecnología madura de los procesos existentes para el reformado de hidrocarburos, la implementación de procesos similares con otros sustratos, tales como los bioalcoholes, es definitivamente muy factible, pudiendo constituir una oportunidad para producir hidrógeno de fuentes renovables en un mediano plazo [12].

A partir de lo anterior surge el reciente interés por la producción de hidrógeno, junto con su uso en pilas de combustible para la cogeneración de electricidad y energía térmica (*Combined Heat and Power - CHP*) a partir de fuentes renovables, como el bioetanol. En este contexto, el uso de recursos renovables para la producción de H₂ debe analizarse cuidadosamente para evaluar no sólo su sostenibilidad ambiental a través de análisis de ciclo de vida (ACV), sino también su viabilidad económica. En relación con lo anterior, ya es una realidad el desarrollo de líneas de producción de bioetanol de segunda generación [13], [14], lo que proporciona otras vías de producción de bioalcoholes que marcan el punto de partida a la factible sostenibilidad económica de su uso en sistemas de cogeneración. Aun así todavía son necesarios mayores esfuerzos orientados al desarrollo tecnológico del proceso de reformado y los catalizadores, a modo de hacerlos más estables y selectivos, para ejecutar el proceso energéticamente compatible con el uso de pilas de combustible.

El uso de bioetanol bruto representa en la actualidad un reto para la aplicación industrial rentable del bioetanol en la obtención del hidrógeno, puesto que se evitaría el proceso de rectificación necesario para separar el etanol puro del resto de componentes presentes en el bioetanol bruto. Hay que tener en cuenta que la purificación representa un enorme impacto (50-80%) en los costes de producción de bioetanol [15]–[17]. El bioetanol bruto contiene alcoholes superiores como principales impurezas, además de aldehídos, aminas, ácidos y ésteres. El efecto de estas impurezas en los rendimientos catalíticos para el reformado con vapor de etanol (ESR) es lo que se pretende estudiar en el desarrollo del presente trabajo.

I.1. Planteamiento del problema y justificación

Motivado por el agotamiento de los combustibles fósiles, las emisiones de gases nocivos procedentes de los motores de combustión, el aumentando la demanda mundial de energía y la distribución no homogénea de los recursos energéticos, actualmente se han dirigido numerosos esfuerzos a usar fuentes de energías sostenibles y renovables y desarrollar nuevas y más eficientes tecnologías para la producción de energía. Entre ellas, el hidrógeno y las pilas de combustible están recibiendo cada vez más atención como nuevas herramientas para la gestión de la energía.

El hidrógeno se está analizando como combustible alternativo, creando la economía del hidrógeno. Pero dado que no se encuentra disponible en forma libre, y que ocupa un volumen muy grande (en estado gaseoso) comparado a otros combustibles, la logística se convierte en un punto crítico. Una posible solución, con el objetivo de reducir las emisiones globales de GEI's, es utilizar recursos renovables, como el etanol, para transportar el hidrógeno, y luego liberarlo del carbono asociado en un reformador, y así alimentar una celda de combustible, en cuyo caso su uso supondría un ciclo de CO₂ casi cerrado. En este contexto resulta especialmente atractivo el bioetanol, ya que puede obtenerse fácilmente por fermentación de varias fuentes de biomasa. Sin embargo, la etapa de purificación durante su producción representa grandes impactos ambientales y económicos.

El uso de hidrógeno a partir de bioetanol es mucho más eficiente, y probablemente menos costoso, que el uso de bioetanol directamente en el motor de combustión interna (MCI) y / o mezclado con la gasolina. De hecho, el bioetanol para que pueda ser considerado un combustible apto requiere varias etapas de purificación/destilación antes de ser mezclado con la gasolina o ser suministrado al MCI. Por el contrario, el etanol bruto del caldo de fermentación podría utilizarse directamente en la reacción de reformado para producir una corriente rica en hidrógeno, que puede ser más eficiente energéticamente y más rentable para aplicaciones comerciales.

Salvo algunos pocos antecedentes (p. e. [15], [18]–[25]), los estudios reportados en la literatura sobre el reformado de bioetanol se refieren en general al uso de una mezcla de agua y etanol puro o sintético. Sin embargo, el uso de bioetanol bruto, o un bioetanol al que se limitan las etapas de purificación en su producción, es de gran importancia para una aplicación industrial real y rentable. Pero la presencia de impurezas en la alimentación podría inducir la desactivación del catalizador, por lo cual surge la necesidad de ampliar el conocimiento actual en esta área.

Con miras a los objetivos ambientales y económicos, dentro de las estrategias de intensificación de procesos para la producción de hidrógeno mediante la reacción ESR, la tecnología del reactor de membrana (MR) podría representar una herramienta útil para lograr este propósito, al integrar en una misma unidad la reacción de reformado y la separación del hidrógeno de la corriente de salida, con menores costes de operación, menos operaciones unitarias y menor consumo energético [26], objetivos importantes para ciertos usos del hidrógeno en el ámbito energético, como es el caso de las pilas de combustible de baja temperatura, especialmente las tipo PEM. Además, la producción y separación simultánea de hidrógeno en un MR consigue rendimientos muy superiores a los de un reactor catalítico convencional, puesto que al eliminar constantemente uno de los productos de la reacción (el hidrógeno), se logra superar el equilibrio termodinámico y aumentar la producción de hidrógeno. Aunado a lo anterior, la producción de hidrógeno en un MR simplifica de manera muy importante la producción *in situ* y/o *on-board* de H₂ en el momento de uso, evitando los problemas de almacenamiento. Estas son unas de las razones fundamentales por lo que el presente trabajo está orientado a la producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de agua de etanol en un reactor catalítico de membrana.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo será estudiar el potencial de un reactor de membrana en el reformado con vapor de agua de etanol y los efectos de las impurezas que pueda presentar una mezcla de bioetanol comercial sobre el funcionamiento del mismo reactor.

El trabajo estará organizado de la siguiente manera: un primer capítulo introductorio, en donde se presenta a grandes rasgos la situación actual en la que se enmarca el desarrollo de la investigación y se plantean los objetivos y el alcance. Seguidamente, un capítulo que engloba la revisión bibliográfica pertinente, y amplía el conocimiento de los lectores sobre temas relevantes a la investigación. El tercer capítulo trata con más detalle algunos trabajos anteriores que han sido clave para la definición del presente caso de estudio, haciendo énfasis en las investigaciones orientadas al reformado de bioetanol bruto o poco purificado, y a los trabajos que anteceden a éste, llevados a cabo sobre la misma unidad de reformado. Los capítulos IV y V describen en detalle el caso de estudio, la unidad de reformado y su forma de operación, y la metodología empleada para el cumplimiento de los objetivos. Posteriormente, se incluyen los resultados y el análisis pertinente para finalmente terminar con las conclusiones de todo el estudio y futuras líneas de investigación.

I.2. Objetivos

El objetivo general del presente trabajo podría definirse como:

- Analizar el proceso de producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor de agua de bioetanol, usando un catalizador de Pd-Rh/CeO₂ en un reactor catalítico de membrana de Pd-Ag/PSS, concluyendo sobre su eficiencia en el reformado de la materia prima, en términos de conversión del bioetanol, recuperación de hidrógeno, pureza de la corriente de salida, y el rendimiento del hidrógeno obtenido en estado estacionario.

Objetivos específicos:

- Describir la configuración del sistema de reformado utilizado para la experimentación y conocer su funcionamiento general, así como describir las reacciones químicas involucradas en el proceso de reformado de bioetanol y las tendencias esperadas de acuerdo a las condiciones de reacción que serán probadas.
- Evaluar la selectividad actual de la membrana empleada al hidrógeno.
- Verificar el cierre del balance de masa del sistema en estado estacionario en cada una de las experimentaciones, mediante la medición del caudal y la composición de las corrientes de salida gaseosas.
- Analizar la incidencia de diferentes condiciones de operación sobre el proceso de reformado del bioetanol comercial, tales como la presión y la relación agua/etanol de la mezcla de entrada, evaluando la composición de las corrientes de salida (reformado, retenido y permeado).
- Determinar las condiciones ideales de operación para la configuración del sistema y el bioetanol comercial utilizado.
- Comparar el comportamiento en estado estacionario del proceso de reformado con vapor de agua para la producción de hidrógeno, de una mezcla de etanol puro y una mezcla de bioetanol bruto comercial, usando el mismo catalizador de Pd-Rh/CeO₂ dentro del reactor de membrana, bajo las mismas condiciones de operación, de manera que se pueda determinar con precisión el efecto global de las impurezas presentes en el bioetanol comercial.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

II.1. Panorama energético

II.1.1 Fuentes de energía primaria

La estructura de consumo por fuentes energéticas es una de las claves para analizar los retos futuros. Esta estructura, en la que el petróleo y el resto de combustibles fósiles tienen un peso significativo, queda reflejada en la matriz energética de consumo mundial de energía primaria.

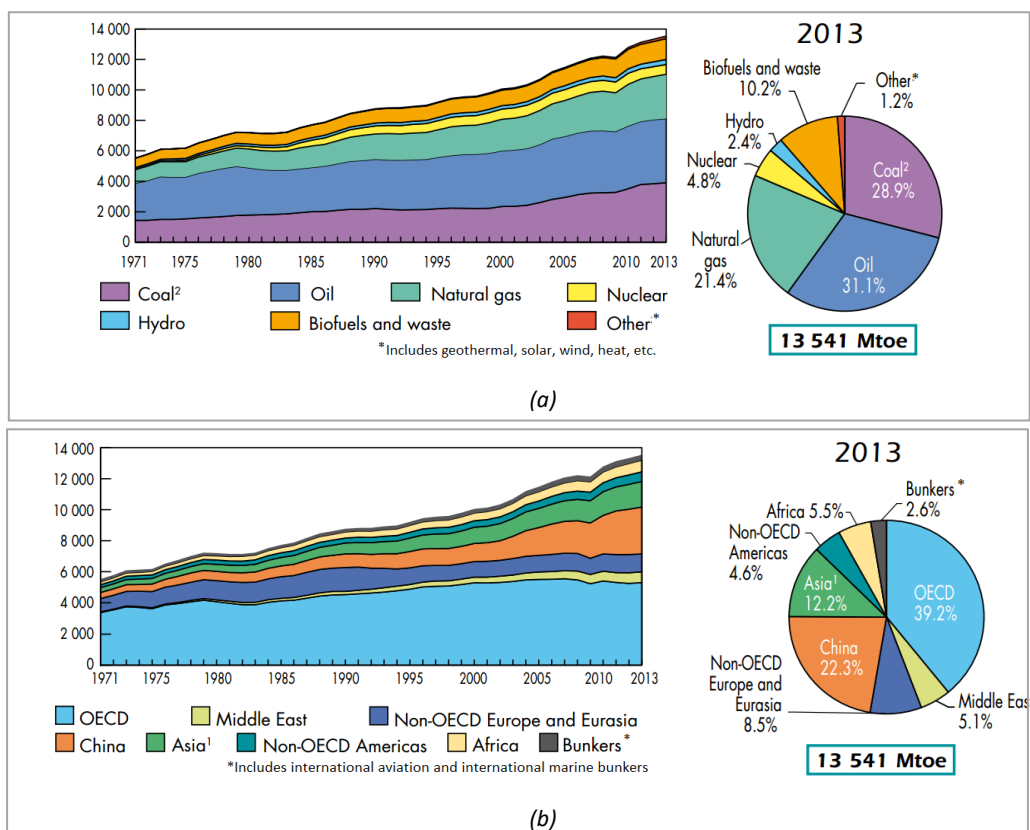


Figura 1. Evolución mundial del suministro de energía primaria de 1971 a 2013 (a) por combustible (Mtep) y (b) por región. Fuente [27]

A escala mundial, los hidrocarburos aportan más de la mitad de la energía primaria consumida (81,4%). En particular en el 2013, el 31% del consumo energético primario global proviene del petróleo, siendo así la fuente energética más utilizada. Además, el consumo energético de los países emergentes y en desarrollo se ha triplicado en 50 años, haciendo que el peso energético de los países miembros de la OECD² disminuya del 61% al 39% en el mismo período [27].

Durante los próximos años no se esperan grandes cambios. Según la Agencia Internacional de la Energía (AIE), en su escenario base del World Energy Outlook de 2015 [28], el petróleo y el carbón registrarán una contracción de 5 y 4 puntos porcentuales, respectivamente, en la matriz energética de 2040 respecto a 2013. Por su parte, el gas natural descenderá a un 24% de participación, concluyendo que un 75% del total de la demanda energética aun será cubierto por fuentes fósiles en el 2040 (respecto a un 81% reportado en 2013).

² Organization for Economic Co-operation and Development

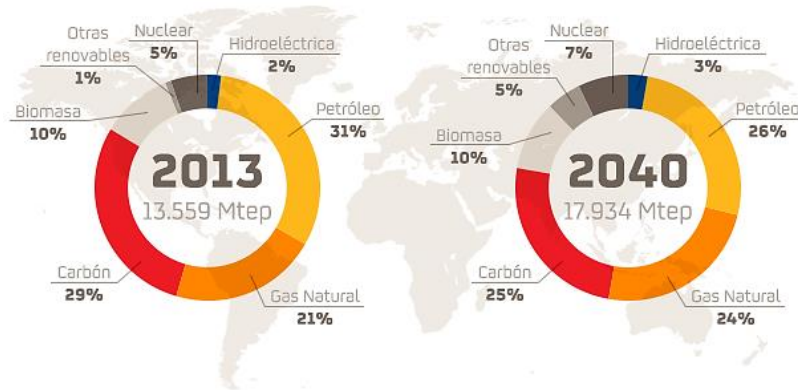


Figura 2. Perspectiva de crecimiento de la demanda mundial de energía primaria. Fuente: [28].

El crecimiento de la demanda energética responde tanto al crecimiento de la población como al crecimiento económico mundial, por lo que se estima que la demanda mundial de energía primaria aumente alrededor de un 30% entre 2014 y 2040, alcanzando 17.934 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), aun cuando las economías desarrolladas sean responsables de un impacto despreciable durante todo el pronóstico. Siendo así, el aumento del consumo se concentra en Asia (60% del total mundial), África, Oriente Medio y América latina [28].

II.1.2 Panorama de la electricidad

Según la IEA, en 2014 la generación de electricidad renovable representó más del 22% de la generación total de electricidad, donde las economías de los países no miembros de la OECD aportaron más del 55% del incremento para ese año. Para el 2040 se espera que el aporte del petróleo para la generación de electricidad disminuya respecto al 2014, mientras que todas las demás fuentes aumenten (Figura 3), aun cuando el carbón pierda significativamente su representatividad en el sector eléctrico, pasando de representar el 41% a sólo el 30%. Las fuentes renovables se están convirtiendo en las principales para la producción de electricidad. Dos tercios de este crecimiento se asocian a los países emergentes [29].

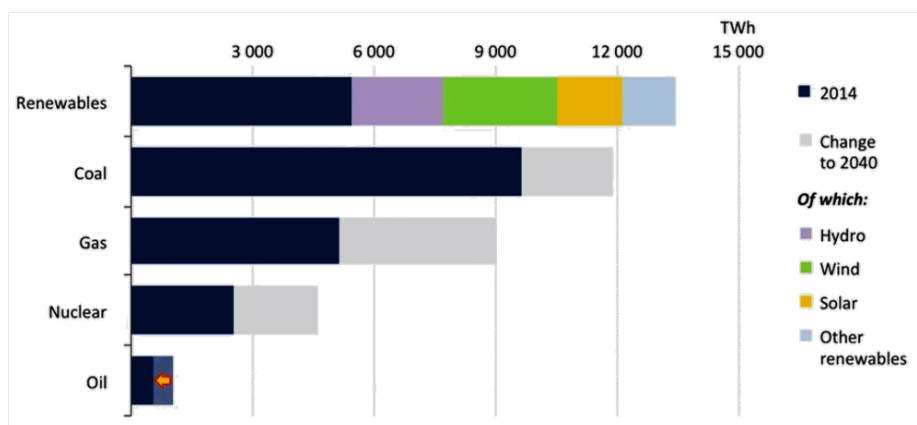


Figura 3. Generación global de electricidad, por fuentes. Fuente: [28]

El aumento de las energías renovables en el sector de la electricidad será un punto clave, ya que permitirá disociar la estrecha relación actual entre la generación de la electricidad y sus emisiones (ver Figura 4), tal como pronostica la IEA: el aporte de fuentes bajas en carbono crecerá casi 45% en 2030, por lo que las emisiones podrían permanecer invariables, mientras que la demanda de electricidad crece en más del 40%.

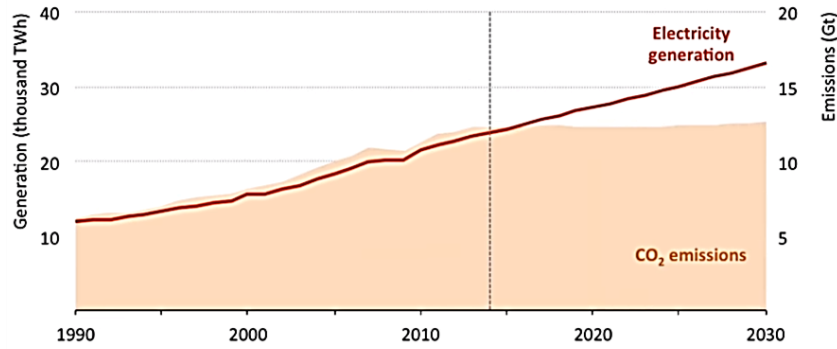


Figura 4. Generación global de electricidad y las emisiones de CO₂ relacionadas. Fuente: [28]

II.1.3 Situación actual del uso del hidrógeno

En 2013, el uso de hidrógeno mundial ascendió a un total de 7,2 EJ [30]. Sin embargo, hasta la fecha muy poca parte de este hidrógeno es utilizado como un portador de energía, sino que se utiliza como materia prima casi en su totalidad dentro de las industrias del refino y químicas.

Aun así, el aumento del uso del hidrógeno para servicios energéticos está tomando un renovado interés. Aunque gran parte de la tecnología del hidrógeno y pilas de combustibles no ha entrado todavía en el mercado de manera masiva, las pilas de combustible estacionales tipo PEM (ver apartado II.3) y los vehículos eléctricos de pila de combustible se están convirtiendo en una realidad: de acuerdo con US DOE 2013 [31], entre 2008 y 2013, el mercado global de las pilas de combustible creció casi un 400% (de unidades vendidas), de la cuales en la actualidad, más del 80% de las aplicaciones son estacionarias (ver Figura 5). Este mercado específico lo lidera Japón, con más de 120.000 “Ene-farm” o sistemas de micro-cogeneración domésticos instalados.

En cuanto al transporte, algunos fabricantes ya han introducido en el mercado de los vehículos eléctricos de pila de combustible (FCEV), como es el caso de Toyota con su modelo de *Mirai*. A pesar de que las cifras de producción previstas son una pequeña fracción de las ventas de turismos convencionales, o incluso las de los vehículos eléctricos, el interés de los fabricantes de vehículos en esta tecnología está en aumento [32]. Actualmente, se están llevando a cabo alrededor de 600 FCEVs como pruebas pilotos. Esta aplicación implicaría una alternativa prometedora, ya que la movilidad y el tiempo de recarga de los FCEVs son básicamente los mismos que en los coches convencionales, aun cuando su costo ronda los 60.000 – 100.000 USD [29].

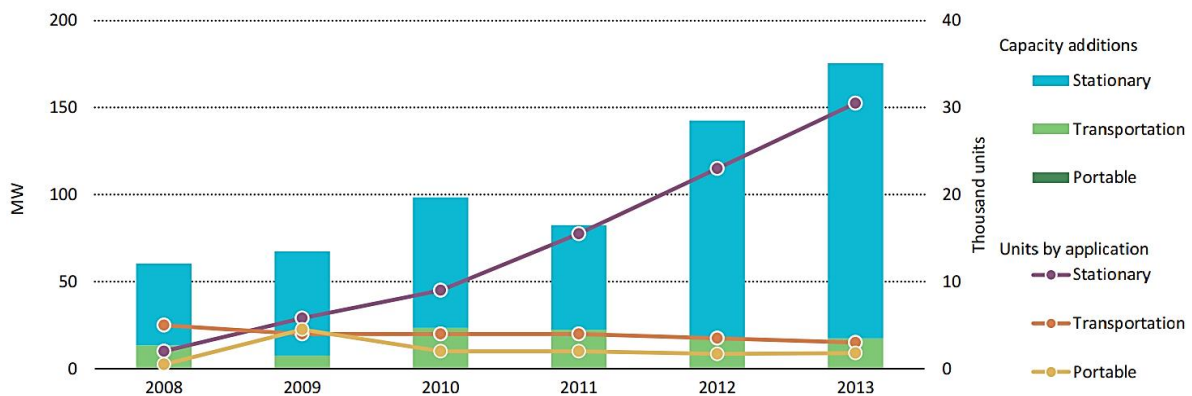


Figura 5. Volumen de producción de las pilas de combustible por tipo de aplicación. Fuente: [31]

Una tendencia similar se observa en el campo de las aplicaciones de almacenamiento de la energía del hidrógeno. Se están poniendo en marcha un número creciente de proyectos pilotos a gran escala, con una notable concentración de la actividad en Alemania, motivado por el intento de explorar los beneficios de la integración de las energías renovables variables (VRE - *variable renewable energy*). Del mismo modo, se están explorando activamente en Japón las oportunidades para almacenar grandes cantidades de hidrógeno a partir de hidruros químicos [32].

II.1.4 Relación entre la energía y las emisiones de CO₂

El mundo está en un momento crítico en cuanto a los esfuerzos para combatir el cambio climático. Desde la COP en 1995, los GEI's han aumentado en más de una cuarta parte y la concentración atmosférica de estos gases ha aumentado a 435 ppm de CO₂ eq [33]. Del total de GEI's de origen antropogénico, las emisiones procedentes del sector de la energía representan aproximadamente dos tercios [1], en consecuencia, la acción efectiva en el sector de la energía es esencial para abordar el problema del cambio climático. De hecho, en la COP21 en París el principal acuerdo sobre el clima considera al sector energía parte central de la solución, dirigiendo las inversiones hacia el camino del *low-carbon* y sin dejar de apoyar el crecimiento económico y el desarrollo.

Mientras que las emisiones de GEI se incrementaron en un 1,2% por año en la última década del s. XX, la tasa media anual de crecimiento entre 2000 y 2014 se aceleró hasta el 2,3%, impulsado sobre todo por un rápido aumento de las emisiones de CO₂ en la generación de energía en los países fuera de la OCDE: las emisiones de la generación de electricidad y calor en los países emergentes y en desarrollo se han duplicado, y alrededor de dos tercios de este aumento proviene de China. Lo mismo ha pasado en otros sectores, como el sector industrial, transporte y edificación.

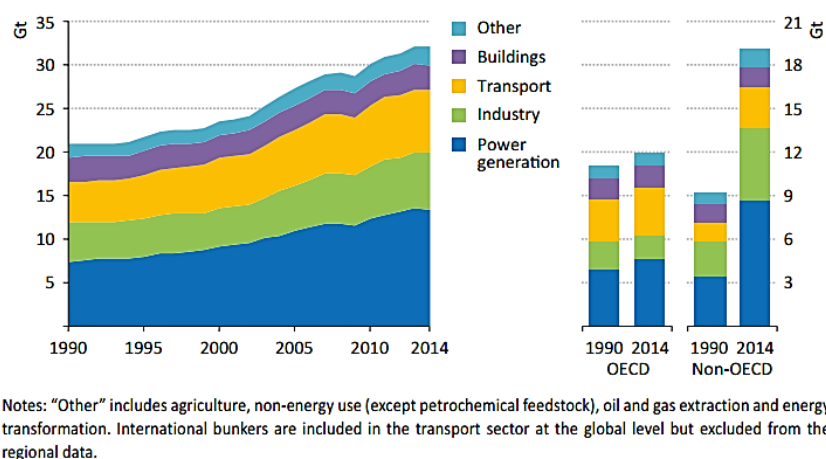


Figura 6. Emisiones de CO₂ relacionadas con la energía global, por sector y región. Fuente: [1]

Los combustibles fósiles continúan cubriendo más del 80% de la demanda total de energía primaria (ver Figura 1.a) por lo que más del 90% de las emisiones relacionadas con la energía son el CO₂ de la combustión de combustibles fósiles. Además, una gran parte de las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía proviene de un pequeño número de países. En 2012, entre China, Estados Unidos e India dieron lugar a casi la mitad de las emisiones globales de CO₂ procedentes de la combustión de combustibles fósiles [34].

Afortunadamente, el uso de fuentes de energía bajas en carbono se está expandiendo rápidamente, y hay indicios de que el crecimiento de la economía global y las emisiones relacionadas con la energía puedan empezar a desacoplarse: (1) la economía mundial creció en torno al 3% en 2014, pero el CO₂ relacionado con la energía se mantuvo constante, (2) las energías renovables representaron casi la mitad de toda la nueva capacidad de generación de energía en 2014, dirigido por su crecimiento en China, Estados Unidos, Japón y Alemania, (3) la intensidad energética de la economía mundial (medida como la cantidad de energía necesaria para producir una unidad de PIB) se redujo en un 2,3% en 2014, más del doble de la tasa media de caída en la última década, a consecuencia de la mejora de la eficiencia energética y los cambios estructurales en algunas economías, como China. Dentro de este desarrollo, los biocombustibles se han visto un poco rezagados, principalmente porque se enfrentan a los retos competitivos derivados de la actual caída de los precios del petróleo [1].

II.2. El Hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más simple: un átomo de hidrógeno consiste en un protón y un electrón, siendo el elemento más ligero de todos. Es también es el más abundante del Universo. A pesar de su simplicidad y abundancia, no existe como gas libre de manera natural en la Tierra, siempre aparece combinado con otros elementos, principalmente en moléculas orgánicas y el agua.

El hidrógeno en números

Densidad:	0,0899 kg/Nm ³ (gas) 0,0708 kg/l (líquido)
Poder calorífico:	inferior: 120 MJ/kg superior: 141,86 MJ/kg
Límites de inflamabilidad*:	4,0 - 75,0 %
Límites de detonación:	18,3 - 59,0 %
Coefficiente de difusión:	0,61 cm ² /s

* concentración de H₂ en aire

Fuente: ARIEMA Energía y Medio Ambiente (www.ariema.com)

Figura 7. Propiedades del Hidrógeno

Tal como se muestra en la Figura 8, el hidrógeno puede producirse a partir de diversas fuentes de energías primarias o secundarias, dependiendo de la disponibilidad regional. Las fuentes de energía primaria útiles para la producción de hidrógeno comprenden fuentes renovables, como la biomasa, así como los combustibles fósiles, como el gas natural y el carbón. En este caso, el hidrógeno puede separarse de los hidrocarburos mediante la aplicación de calor (reformado catalítico). La electricidad también se puede utilizar para la generación de hidrógeno a partir de electrolizadores, que son una tecnología fundamental para permitir la división de agua en sus componentes hidrógeno y oxígeno.

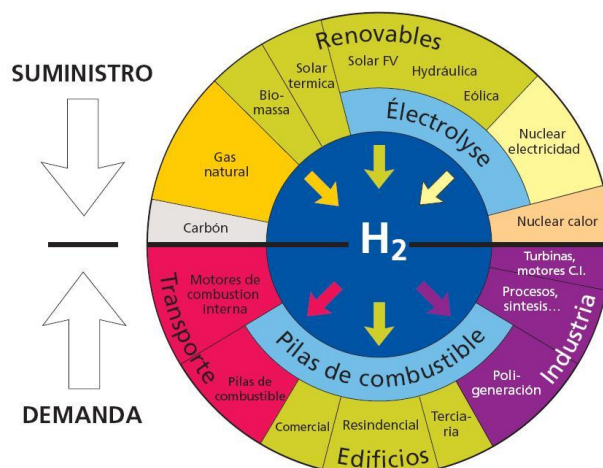


Figura 8. Fuentes de energía primaria del hidrógeno, vías de conversión y aplicación. Fuente: [35]

El hidrógeno es capaz de proporcionar más energía por unidad de masa que cualquier otro combustible conocido: 33,3 kWh por kg, frente a los 13,1 kWh del gas natural o los 12,4 kWh de la gasolina, por ejemplo (datos de energía específica). Es uno de los pocos portadores de energía con emisiones asociadas cercanas a cero (el subproducto de su utilización es el agua), junto con la electricidad y las nuevas generaciones de biocombustibles.

Siendo un vector energético, se puede transportar y convertir en otras formas de energía, convirtiéndose en un portador tan versátil como la electricidad. No haría falta importarlo, pero por encima de todo, el hidrógeno puede almacenarse. Y esta capacidad de servir de almacén de energía, que no tiene la electricidad, lo convierte en el complemento ideal de las energías renovables, para dar una sustitución verdadera a los combustibles fósiles.

En este contexto nace la idea de la “Economía del Hidrógeno”. Esto significa que el hidrógeno se puede utilizar como un sistema para almacenar y transportar la energía producida por fuentes renovables en diferentes lugares, con el fin de suministrar energía a los puntos de consumo, compensando en parte la pérdida de flexibilidad que resulta de la reducción del uso de combustibles

fósiles. En la Figura 8 se muestra un ejemplo de un sistema de suministro-consumo basado en la economía del hidrógeno. Aun así, sus condiciones de almacenamiento a presión o licuado son complejas y requieren un aporte importante de energía, por lo que se está avanzando en otras formas de almacenamiento más eficientes, como lo es el almacenamiento en hidruros metálicos o en nanotubos de carbono. Otra manera de solucionar el almacenamiento del hidrógeno es desarrollar unidades de producción in situ.

Como cualquier otro combustible, el hidrógeno es inflamable y puede reaccionar violentamente al entrar en contacto con el oxígeno del aire. Sin embargo, esto también puede ocurrir y con mucha más intensidad, con la gasolina, el diésel o el gas natural. Por lo tanto, el uso del hidrógeno puede contribuir al ahorro de energía, la lucha contra los problemas ambientales, y el aumento de la seguridad energética. Tiene un coeficiente de difusión muy alto, por lo que en caso de accidente se dispersará rápidamente evitando los riesgos de explosión.

A pesar de las grandes bondades del H_2 , éste no podrá sustituir por completo el sistema energético actual al no ser una fuente primaria de energía. Aun así, está previsto por muchos investigadores como un portador de energía muy adecuado y respetuoso con el medio ambiente [36] debido a su posibilidad de ser utilizado en pilas de combustible para la generación de energía estacionaria y móvil prácticamente sin emisiones peligrosas (teóricamente agua). La "economía del hidrógeno" parece ser entonces una alternativa viable en el futuro para reemplazar el combustible fósil con fundamento real. Sin embargo, el H_2 puede tener una huella de carbono muy significativa durante su ciclo de vida, determinada por la fuente primaria de energía y el proceso utilizado para su producción.

Hoy en día, el hidrógeno se obtiene principalmente de los procesos de reforma de combustibles fósiles como los derivados del petróleo y gas natural, y es principalmente utilizado para la producción de amoníaco y procesos en refinerías, asociándose a su uso un total de emisiones anuales de aproximadamente 500 megatoneladas (Mt) de CO_2 [37][5]. Es por ello que si se comienza a contemplar el uso de hidrógeno como portador de energía, se deben prever otros procesos para su producción debido a los problemas medioambientales derivados del uso de materias primas fósiles. La producción de hidrógeno mediante fotodescomposición o electrólisis del agua puede ser propuesta como una solución a largo plazo, pero el uso de la biomasa podría constituir una oportunidad para producir hidrógeno de fuentes renovables en un mediano plazo [12].

II.2.1 Producción del Hidrógeno

Existen diferentes procesos, así como las diferentes materias primas, para la producción de hidrógeno, dado que éste siempre está en forma combinada en la naturaleza. Las tecnologías disponibles incluyen procesos químicos, biológicos, electrolíticos, fotocatalítico y termoquímicos. Cada tecnología se encuentra en una etapa de desarrollo diferente, y su aplicación depende principalmente de la disponibilidad local de materias primas, la madurez de la tecnología, las aplicaciones y la demanda del mercado y las políticas existentes [38]. Una visión general de las diversas materias primas y tecnologías de proceso se presenta en la Figura 9.

Actualmente, casi el 96% de todo el hidrógeno se obtiene a partir de combustibles fósiles, siendo el reformado con vapor de agua de gas natural el más usado (49%), junto con el reformado con vapor de agua o la oxidación parcial de las fracciones del petróleo (29%) y la gasificación del carbón (18%). Todos ellos procesos bien desarrollados, pero con una huella de carbono asociada. Sólo el 4% es producido mediante la electrólisis del agua [30].

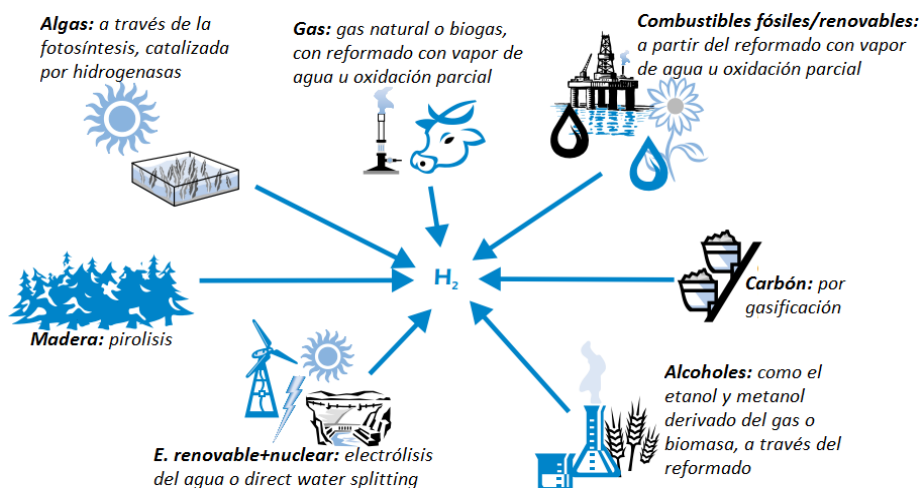


Figura 9. Materias primas y procesos para la producción de hidrógeno. Fuente: Elaboración propia a partir de [38]

El proceso de **electrólisis** del agua consiste en la ruptura de la molécula de agua a partir de la aplicación de una corriente eléctrica. Este proceso no produce CO_2 , sin embargo, la electricidad necesaria puede llevar asociada una huella de carbono importante. Por ello, la hidrólisis para la producción de H_2 se dirige principalmente al uso del exceso de producción en plantas eléctricas renovables. El H_2 también se puede producir en las plantas nucleares (o solares) por **ciclos termoquímicos**, pero habrá que tener en cuenta los problemas de disposición final asociados con la energía nuclear. Por otro lado, la producción biológica y fotocatálisis se encuentran todavía en una fase experimental [39].

La **gasificación del carbón** se trata de un proceso de combustión incompleta para obtención de gas de síntesis (CO y H_2). En el caso de carbón, éste se trata con vapor de agua previamente. La reacción resultante es muy endotérmica ($\Delta H = 119 \text{ kJ/mol}$), por lo que también se añade una pequeña cantidad de O_2 para lograr una oxidación parcial y en consecuencia un aporte de energía. Este proceso se realiza entre 800 y $1.500 \text{ }^\circ\text{C}$, por lo que requiere una entrada energética, no tan alta como en la electrólisis. Sin embargo, hay un aporte importante de CO_2 al ambiente.

La **oxidación parcial** consiste en una reacción catalítica exotérmica en la que un combustible reacciona con una cantidad de O_2 inferior a la requerida para producir la combustión completa, obteniendo así H_2 y CO . El CO es convertido en CO_2 mediante la reacción de desplazamiento agua-gas (ver reacción R. 4). La tecnología está ampliamente desarrollada, pero el proceso emite CO_2 , ya que las materias primas son normalmente combustibles fósiles. Por ser exotérmica, la instalación es mucho más compacta. La presencia de oxígeno disminuye la formación de residuos carbonosos en la superficie del catalizador, manteniendo así la actividad catalítica durante más tiempo.

En el **reformado** con vapor de agua básicamente el combustible reacciona con el agua y forma idealmente CO_2 y H_2 . Se trata de una reacción endotérmica, que se produce a temperaturas superiores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y presiones entre 3 a 25 bar . Así como la oxidación parcial, esta tecnología está muy desarrollada, pero tiene ventajas sobre ésta: coste menor y una relación de conversión más elevada. Su contribución al efecto invernadero dependerá del combustible utilizado. Este procedimiento es explicado ampliamente en el apartado II.6

El **reformado autotérmico**, por su parte, combina los dos últimos procedimientos mencionados, utilizando el calor liberado por la reacción de oxidación parcial para mantener la reacción de reformado con vapor. La entrada al reactor consiste en una mezcla de agua, combustible y oxígeno cuyas concentraciones deben ajustarse correctamente para asegurar que la entalpía neta de la

reacción esté cerca de la neutralidad térmica. La necesidad de depurar los gases de salida aumenta considerablemente los costes de instalación y reduce el rendimiento total.

La estrategia basada en la biomasa para producir H_2 (obtenida a partir de productos agrícolas, forestales o residuos municipales, algas y/o cultivos que no compite con los alimentos) se presenta como un proceso prometedor: se puede gasificar (despolimerización de la molécula para formar metano, que posteriormente será reformarlo con vapor de agua, ver R. 3 en el apartado II.6) o puede fermentarse para obtener biocombustibles, de los que el H_2 se extrae posteriormente por reacciones de reformado[37]. Se ha demostrado que a partir del reformado de bioetanol con vapor de agua, se puede extraer H_2 de forma rápida y eficiente [40]. Aún más, este método permite la producción de H_2 en el momento de uso, evitando los problemas de almacenamiento. Esta es una razón fundamental por lo cual el desarrollo del presente trabajo está dedicado a la producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de agua de etanol. Los alcoholes han demostrado un buen rendimiento en la producción de H_2 a partir del reformado. Entre ellos, el etanol resulta particularmente atractivo ya que: (i) tiene un alto contenido de H_2 (ii) está disponible a un bajo coste de producción (iii) es fácil y seguro de manipular, transportar, almacenar, etc...(iv) es posible su distribución a través de una red logística, como las gasolineras convencionales y (v) puede ser producido a partir de biomasa.

Por último en la Tabla 1 se comparan los procesos más importantes para la obtención de hidrógeno. De acuerdo con lo que se expone, se puede deducir que el reformado con vapor es la opción más viable a corto plazo, por su eficiencia y los bajos costos de inversión. Sin embargo, la opinión más generalizada, para un nuevo modelo energético basado en el hidrógeno a largo plazo, es que éste debe ser producido principalmente a partir de la electrólisis del agua, utilizando fuentes de energía renovables, y evitando así las emisiones de GEI's. Esto significaría almacenar el exceso de las energías renovables intermitentes tales como el viento o el sol en forma de hidrógeno. Hoy en día, esto no es posible debido a que el almacenamiento de electricidad todavía no es un problema resuelto [41].

Tal como se ha descrito, el hidrógeno puede producirse a partir de una variedad de fuentes de energía y, en consecuencia, cada país podría explotar sus recursos renovables de forma más rentable. Esto implica la posibilidad de producción de energía descentralizada.

Tabla 1. Comparación los procesos para la producción de hidrógeno. Fuente: elaboración propia a partir de [42]

PROCESO	EFICIENCIA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<i>Electrólisis del agua</i>	72 % (< 30% considerando conversión eléctrica, eficiencia de transporte)	CO ₂ mínimo Alta pureza del H ₂ Tecnología status: I+D	Costo elevado (> 3 c.SR ³)
<i>Gasificación del carbón</i>	60 %	Tecnología madura Disponibilidad de la materia prima	CO ₂ importante Tecnología compleja Coste (1,4 – 2,6 c.SR)
<i>Gasificación de biomasa</i>	45-50 %	CO ₂ mínimo Materia prima abundante y económica Tecnología status: I+D	Coste elevado (2,0 – 2,4 c.SR) Gran infraestructura
<i>Oxidación parcial</i>	70 %	Tecnología madura, instalación simplificada Alta eficiencia	CO ₂ importante Coste elevado de inversión (1,8 c.SR) Purificación del H ₂
<i>Reformado con vapor de agua</i>	70-80 %	Tecnología bien desarrollada a gran escala Costos de inversión bajos (1 c.SR)	CO ₂ de la materia prima Infraestructura grande (no unidades comerciales pequeñas)

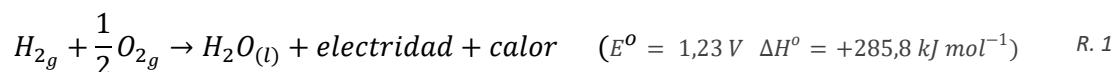
³ c.SR: Coste relativo respecto al coste del reformado con vapor de agua (*steam reforming*)

II.3. Pilas de combustible

Las pilas de combustibles o *fuel cells* (FC) representan un sistema de alta tecnología similar a las baterías, que convierte la energía química del combustible que la alimenta en energía eléctrica; salvo por la diferencia de que no se agotan ni necesitan recargarse. Las FC, en cambio, son capaces de suministrar energía eléctrica de forma continua mientras se mantenga el aporte del combustible. Es una fuente de energía limpia, ya que el único desecho resultante es agua. Aunque se usan para la producción de electricidad, también pueden producir calor, lo que se conoce como cogeneración.

Las pilas de combustible no están limitadas por la máxima eficiencia del ciclo de Carnot⁴ como lo están los motores de combustión y los demás ciclos termodinámicos utilizados en la mayoría de las plantas de generación de energía. Éstas en cambio, producen electricidad directamente en un proceso electroquímico, por lo cual pueden tener una alta eficiencia en la conversión de energía química en energía eléctrica, especialmente cuando se operan a baja densidad de potencia, y se utiliza hidrógeno y oxígeno puros como reactivos [36]. El motor de combustión interna tiene una eficiencia entre 20 y 30%, mientras que la pila de combustible alcanza valores de 75 a 80% [43].

El combustible más común para las pilas de combustible es el hidrógeno, suministrado de forma directa o a partir del reformado de un primer combustible (metanol o etanol, por ejemplo). Éste es oxidado de una manera controlada por el oxígeno del aire de acuerdo con la siguiente ecuación:



En este proceso electroquímico, el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción (ΔG) está disponible como energía eléctrica útil a la temperatura de la conversión, al contrario de lo que ocurre en la combustión. Entonces, la eficiencia ideal de una pila de combustible es:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad Ec. 1$$

Teniendo en cuenta que la energía química en la reacción de hidrógeno/oxígeno es 285,8 kJ mol⁻¹, y la energía libre disponible para el trabajo útil es 237,1 kJ mol⁻¹, la eficiencia ideal, funcionando con hidrógeno y oxígeno puro en condiciones normales sería 0,83 [44]. Sin embargo, en la evaluación de la eficiencia real de la FC, se debe considerar otros aspectos como por ejemplo, la dependencia de la temperatura: ΔG disminuye con la temperatura, por lo tanto, también lo hace la eficiencia de la FC. Además, parte de la energía libre se disipa en forma de calor generado por las resistencias de la celda. Adicionalmente deben ser consideradas las pérdidas por las condiciones del proceso, tales como el bombeo, calentamiento, enfriamiento y compresión del reactivo gaseoso, las condiciones de reacción tales como la cinética de la reacción, adsorción, etc. Por último, para promover las reacciones a temperaturas bajas y acelerar la cinética, la elección del catalizador y electrolitos juega un papel crucial [45].

El mecanismo general de funcionamiento es el siguiente: la unidad consta de dos electrodos: un cátodo (+) y un ánodo (-), separados por un electrolito conductor de iones. El hidrógeno alimenta el ánodo mientras que el oxígeno del aire es captado por el cátodo.

⁴ El ciclo de Carnot se produce en un equipo o máquina cuando trabaja absorbiendo una cantidad de calor Q_1 de una fuente de mayor temperatura y cediendo un calor Q_2 a la de menor temperatura produciendo un trabajo sobre el exterior.

Mediante un catalizador, el hidrógeno se oxida y se separa en protones y electrones, estos últimos atraviesan un circuito externo creando el flujo de electricidad, mientras que los protones migran a través del electrolito al cátodo, donde el oxígeno se reduce a iones de OH^- . Al encontrarse los iones junto con los electrones, se produce agua y calor.

El núcleo de una FC está integrado por la agrupación de un conjunto de celdas elementales, cada una de las cuales genera una diferencia de potencial inferior a un voltio. La agrupación de celdas en una pila, conocido como *stack*, permite alcanzar diferencias de potencial mayores.

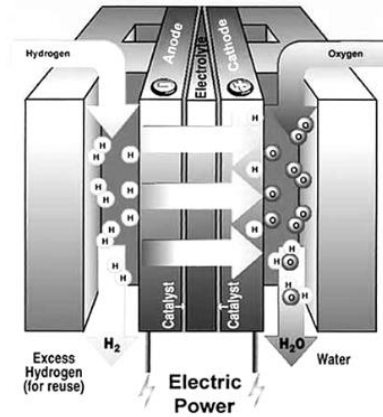


Figura 10. Funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM. Fuente: [46]

Los tipos de celdas se clasifican de acuerdo a los electrolitos que utilizan. Este tipo de electrolito determina el combustible que admite la FC, los iones formados en las reacciones redox, los catalizadores que deben cubrir los electrodos y la temperatura de trabajo. En la Tabla 2 se presenta un resumen de los diferentes tipos de FC, los iones transferidos, las temperaturas de trabajo, el rango de potencia que pueden generar y otros aspectos característicos:

Tabla 2. Características de las principales pilas de combustible. Fuente: [47]

TIPOS DE FC	PEM	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nombre	Pila de membrana de intercambio protónico	Pila de metanol directo	Pila alcalina	Pila de ácido fosfórico	Pila de carbonatos fundidos	Pila de óxidos sólidos
Electrolito	Membrana de polímeros sólido: ácido perfluorosulfónico		Solución acuosa de KOH o NaOH	Ácido fosfórico en una matriz	Solución de carbonatos de Li, Na y/o K	Óxido de zirconio con itrio sólido
Ion de transporte	H^+		OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Temperatura (°C)	50-100	80-130	90-100	150-200	600-700	600-1000
Eficiencia	60% (transporte) 35% (estacionario)	40%	60-70%	40-90%	50-90%	60-90%
Combustible	H_2	Metanol	H_2	H_2 , CH_4 , biogás	H_2 , CH_4 , biogás, CO	
Potencia típica	1 - 100kW		10 - 100kW	100 - 400kW	300 - 3000kW	1kW – 2 MW
Usos	Transporte, aplicaciones portátiles, backup residencial, usos espaciales y militares.			Generación estacionaria eléctrica distribuida, automoción, cogeneración.		
Ventajas	No corrosión, baja temperatura de uso, rápido encendido		“Bajo” coste de componentes, rápido encendido, largo tiempo de vida	Temperatura residual para CHP, tolerancia a impurezas en el combustible	Eficiencia, flexibilidad de combustible y del catalizador, CHP (CHHP, ciclos híbridos/GT, en SOFT)	
Desventajas	Catalizador costoso (Pt), baja temperatura residual, sensible a impurezas en el fuel		Sensible al CO_2 en el fuel y el aire, manejo del electrolito	Catalizador costoso (Pt), largo tiempo de encendido, baja corriente y potencia	Corrosión de alta temperatura, largo tiempo de encendido (baja densidad de potencia en MCFC)	

La mayoría de las pilas de combustible funcionan con hidrógeno. En cambio, hay pilas que incorporan reformadores que pueden alimentarse por hidrocarburos de los que se extrae el hidrógeno, que luego alimenta a la pila de combustible. Otros tipos de celdas pueden alimentarse con metanol, gas de síntesis, gas natural u otros. Estos producirán CO_2 como subproducto al quemarse pero, debido a la alta eficiencia de las pilas de combustible, el carbono emitido por kW de potencia producido aún sería más bajo que si simplemente se quemaran los hidrocarburos.

Entre los diferentes tipos de pilas de combustible, la de óxido sólido (SOFC) son las más eficientes, debido a sus altas temperaturas de funcionamiento, lo que permite prescindir de un catalizador costoso como el que debe emplear en las PEMFC (catalizador de platino típicamente). Esto significa que las SOFC no sufren envenenamiento por CO, por lo que su flexibilidad de combustibles es mayor, permitiendo operar con los productos del reformado con vapor de bioetanol [48]. Por otro lado, para el suministro de pilas de combustible PEM utilizadas en aplicaciones estacionarias y de transporte se necesita que los gases reformados tengan una alta concentración de hidrógeno y un contenido en CO inferior a 10 ppm [49], ya que incluso pequeñas cantidades de CO envenenan la reacción de hidrógeno en el ánodo de la pila de combustible, disminuyendo el potencial y, en consecuencia, la eficiencia de conversión. Por lo cual la corriente de salida del reactor de reformado debe ser obligatoriamente purificada antes de su uso. Entre los diferentes métodos para lograr esto, la separación por membrana y la purificación catalítica son los más adecuados [50]. Esto justifica de otra manera el avance que se pretende aportar con el desarrollo del presente trabajo, al estudiar una unidad que consiste en un reactor de membrana.

En resumen, las pilas de combustibles presentan una gran **ventaja** comparadas con los sistemas tradicionales abastecimiento energético. Son generalmente más eficientes, es una más producción limpia, pueden usar combustibles renovables, proveen de energía base y pueden ser un buen complemento a las energías renovables. Además, el mecanismo no tiene partes móviles por lo que no emite ruido y su mantenimiento es sencillo. Tienen la posibilidad de trabajar en un rango de potencias de kW a MW, siendo muy versátiles: desde aplicaciones estacionarias en edificios, hasta su uso en automoción y dispositivos electrónicos.

Aun así, existe una serie de **desventajas**, entre las cuales resalta el coste elevado por el uso de materiales caros como el platino, la vida útil está limitada sobre todo en aquellas que trabajan a altas temperaturas. Además existen ciertas desventajas inherentes al hidrógeno como combustible, como el hecho de su dificultad de almacenamiento y la baja densidad del combustible, comparado con la gasolina. En cuando al almacenamiento, una solución práctica es su producción directa en el propio lugar de uso, haciendo de almacenamiento de hidrógeno innecesaria. Las tecnologías de reformado son adecuados para este propósito [50].

II.4. Biocombustibles

Los biocombustibles son aquellos combustibles obtenidos de la biomasa, a través de transformaciones biológicas y físico-químicas; entendiéndose como biomasa a la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales [51]. De acuerdo a sus propiedades están dirigidos mayormente, pero no exclusivamente, a ser empleados en motores de combustión interna, y más especialmente al sector transporte.

Los biocombustibles se clasifican de acuerdo a su tecnología de producción:

- **Primera Generación:** provienen de cultivos alimenticios y se procesan por medios convencionales, como el bioetanol que se obtiene de la caña de azúcar o la remolacha, o el biodiesel que proviene de las semillas de cártamo o girasol. Las principales materias primas son las semillas y los granos, pero fundamentalmente se basan en materias primas ricas en sacarosa o almidón. La mayor crítica de esta tecnología es que se pueden llegar a ocupar tierras destinadas a cultivos alimenticios.
- **Segunda generación:** se elaboran a partir de cultivos no comestibles o materias primas que pueden convertirse en celulosa, como los desechos de los cultivos alimenticios (por ejemplo los tallos del trigo o del maíz) e incluso el aserrín o plantas con un alto contenido de materia lignocelulosa⁵. Típicamente consisten en estructuras complejas basadas en celulosa, hemicelulosa, glucosa y lignina.
- **Tercera generación:** se refiere a los procesos que pretenden crear biocombustibles a partir de cultivos específicos, como las algas. Las algas tienen un potencial energético que puede llegar a ser 30 veces mayor que el de los cultivos energéticos en tierra, ya que capturan una gran cantidad energía solar y se reproducen rápidamente. Sin embargo, esta tecnología todavía se encuentra en etapa experimental por lo que su uso para producción en masa de biocombustibles no es económicamente viable.

Los biocombustibles líquidos además de clasifican en las siguientes categorías: aceites vegetales y biodiesel (provenientes de aceites vegetales y grasas animales, a través del proceso químico de la transesterificación), aceites bio-sintéticos (pirólisis rápida de la biomasa) y bioalcoholes. Entre estos últimos, los alcoholes que pueden usarse como combustible en un motor de combustión son el bioetanol (C_2H_5OH), biometanol (CH_3OH), biopropanol (C_3H_7OH) y el biobutanol (C_4H_9OH). Sin embargo, únicamente el bioetanol y el biometanol resultan ser técnica y económicamente adecuados para motores de combustión interna [52]. A continuación se comentarán aspectos relevantes del bioetanol, ya que este trabajo se centra en la valorización de este tipo de bio-alcohol.

II.5. Bioetanol

Hoy en día, el bioetanol toma la rebanada más ancha de la producción de biocombustibles en todo el mundo. En realidad, el etanol (alcohol etílico) puede producirse de dos formas: la mayor parte de la producción mundial se obtiene del procesamiento de materia de origen renovable, lo que es conocido como bioetanol; pero también puede obtenerse etanol mediante la hidratación del etileno,

⁵ Estructura biológica que hace que la planta se mantenga erguida, principal componente de la pared celular producida por la fotosíntesis.

un hidrocarburo derivado del petróleo, en presencia de un catalizador (ácido sulfúrico). A este tipo de etanol se le conoce como etanol sintético. El bioetanol tiene las mismas características y composición química que el etanol ya que se trata del mismo compuesto. La diferencia radica en su proceso de producción.

Hablando especialmente del bioetanol, éste se deriva tradicionalmente de la fermentación de polisacáridos, que se obtiene de la transformación de determinados productos agrícolas. Las materias primas se pueden separar en tres sectores principales:

- Los cultivos sacáridos y frutas, que contienen azúcares directamente fermentables: remolacha, caña de azúcar, uva, manzana, etc.
- Cultivos con almidón, cuyo almidón se hidroliza en glucosa, un azúcar fermentable: cereales (trigo, maíz...), papa, yuca, etc.
- Materiales lignocelulósicos, plantas cuya celulosa puede ser degradada en azúcares fermentables: madera, residuos de jardinería, miscanthus y otros cultivos energéticos, paja, etc.

Hoy en día la producción es casi exclusivamente a partir de caña de azúcar, el maíz y en menor medida de la remolacha azucarera; todas ellas materias primas vegetales que se prestan fácilmente al proceso de fermentación (tecnología de primera generación). Los mayores productores de los primeros dos cultivos son, respectivamente, Brasil y EE.UU.

El bioetanol se puede utilizar directamente como combustible o mezclado con gasolina, presentando varias ventajas sobre ésta: (i) contiene 35% de oxígeno (reduciendo emisiones de partículas y NOx de la combustión), (ii) tiene un número mayor octanaje (108), (iii) mayor límite de inflamabilidad, (iv) mayor velocidades de llama y calor de vaporización. Sin embargo, tiene menor densidad energética que la gasolina, por lo que la eficiencia de un motor de combustión es relativamente baja y sólo el 20-25% de la energía en el combustible se convierte en energía útil [53]; además de mayor corrosividad, baja luminosidad de la llama, baja presión de vapor, y es miscible con el agua por lo que presenta riesgo mayor de toxicidad para los ecosistemas[11].

El bioetanol es un combustible renovable, lo que contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con la gasolina y otros combustibles. Cuando bioetanol se quema, devuelve a la atmósfera el CO₂ que había sido capturado previamente por la biomasa durante su crecimiento (Figura 11). Por el contrario la quema de combustibles fósiles tradicionales libera CO₂ a la atmósfera a partir del carbono que se ha almacenado en la corteza terrestre durante un período significativamente más largo.

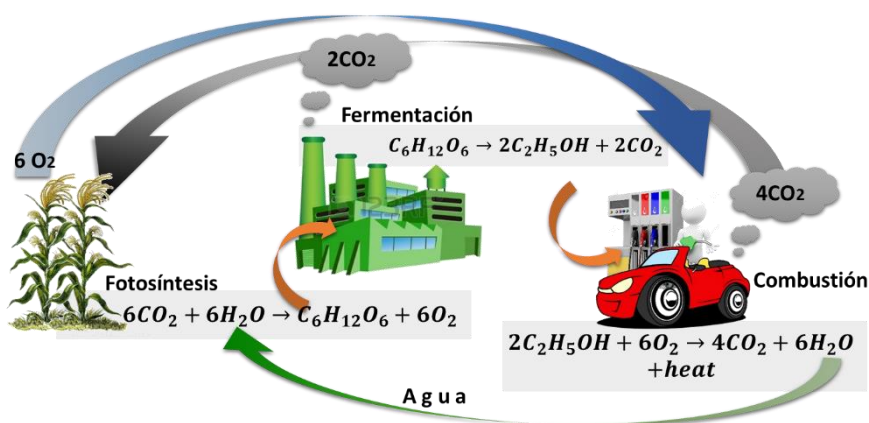


Figura 11. Balance de carbono en la producción y uso del etanol mediante combustión. Fuente: elaboración propia.

11.5.1 Producción de bioetanol

La producción de bioetanol de primera generación es una tecnología bien conocida y fácil de aplicar. Sin embargo, plantea conflictos éticos, debido principalmente a que los cultivos utilizados también están destinadas para fines de alimenticios. Asimismo, estos métodos de producción utilizan una cantidad significativa de energía en comparación con la energía obtenida del combustible producido.

Recientemente, está surgiendo la tecnología de segunda generación que eleva el proceso a un nivel más sostenible. Este es el caso de las actuales investigaciones y desarrollos orientados a una producción a bajo coste y gran escala de bioetanol a partir de materiales la biomasa lignocelulósica. Como evidencia, en 2012 se inauguró la primera planta semi-comercial en el mundo para la producción de bioetanol con tecnología de segunda generación a partir de este tipo de materias primas, en Crescentino, Italia, por el grupo Biochemtex (40 mil toneladas / año) [14]. Entre las fuentes utilizadas se encuentran los residuos del procesado de la madera y de la producción y el reciclaje de papel, residuos de la agricultura y forestales u otros cultivos específicos. Al mismo tiempo, en Florida, E.E.U.U., se encuentra otra planta desarrollada por INEOS Bio e inaugurada en 2012, que convierte materia prima lignocelulósica, así como otros materiales de carbono en etanol. La gama de materiales orgánicos que se pueden usar incluye, pero no se limita a: la porción biogénica de los residuos sólidos urbanos (RSU), que incluye alimentos y desechos de jardín, residuos orgánicos comerciales e industriales, residuos de madera, residuos y productos forestales (por ejemplo, corteza, serrín, virutas de madera), residuos agrícolas (por ejemplo, bagazo de caña de azúcar, caña de maíz, paja) cultivos energéticos lignocelulósicos (por ejemplo, árboles, arbustos, gramíneas) [13].

Un punto relevante es el enorme impacto (50-80%) en los costes de producción de la etapa de purificación. Los principales componentes del bioetanol no refinado son etanol y ácido acético, además de bajas concentraciones de alcoholes superiores, ácidos, ésteres, éteres y aldehídos. Para su purificación, se realizan típicamente dos sub-procesos: la destilación, para elevar la concentración de la fracción de etanol, hasta alcanzar los niveles del azeótropo⁶, consiguiendo el alcohol bruto; y segundo deshidratación hasta alcanzar altos niveles de pureza de etanol [15]. Debido al creciente interés en la producción de bioetanol, se presta cada vez más atención a la optimización de sus procesos de purificación.

De acuerdo al uso previsto para el biocombustible, el alcohol bruto se somete a tratamientos posteriores más o menos exigentes. En la Figura 12 distinguen los siguientes tipos de alcoholes [54]:

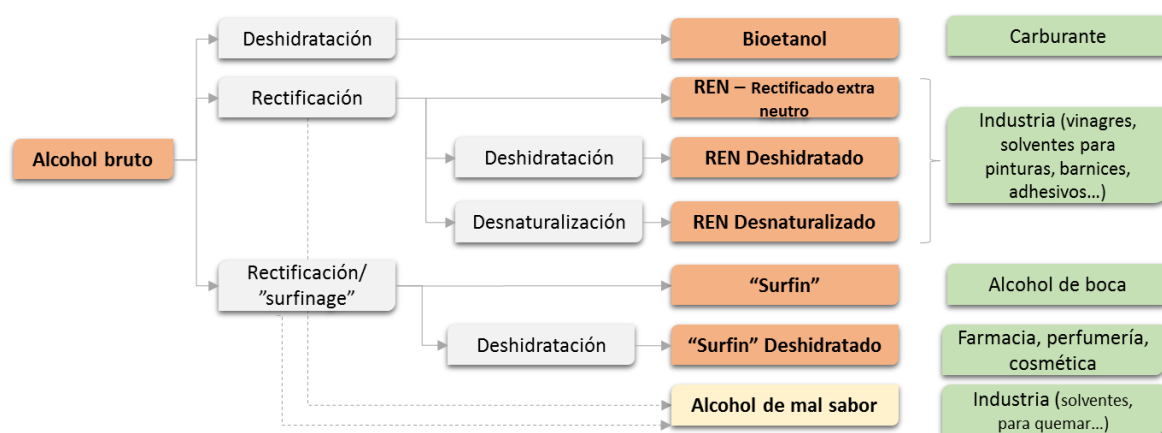


Figura 12. Procesos de purificación y tipos de alcohol resultante. Fuente: elaboración propia a partir de Cristal Union.

⁶ Un azeótropo (o mezcla azeotrópica) es una mezcla líquida de dos o más compuestos químicos que hierven a temperatura constante y que se comportan como si estuviesen formadas por un solo componente.

- **Alcohol bruto:** resultante de la primera destilación de los azúcares fermentados y contiene entre 70 y 95% de alcohol, 0,2-1% de impurezas (ácidos orgánicos, esteres y alcoholes superiores, que son propios a la materia prima original) y agua. Estas impurezas se conocen como no-alcohólicas, a pesar que algunas de ellas pueden pertenecer a la familia de los alcoholes (como el propanol); pueden tener aromas y sabores indeseables para ciertos usos.
- **Alcohol deshidratado:** alcohol al que se le extrae el agua para elevar el grado alcohólico. Uno de los métodos más usuales para la deshidratación son los tamices moleculares.
- **Bioetanol:** alcohol sin rectificación deshidratado, usado como combustible para automóviles.
- **Alcohol rectificado extra-neutro:** se trata de un alcohol con una fuerza alcohólica mayor a 96,4%. fabricada directamente a partir de mosto fermentado. La rectificación, o destilación fraccionada, consiste en la separación de las impurezas por una nueva serie de destilaciones sucesivas que se llevan a cabo en columnas de rectificación. Cada columna tiene una función específica y el alcohol sigue un circuito adaptado a la calidad deseada. El fermentado se procesa primero en una columna de purificación que elimina las impurezas volátiles (ésteres, aldehídos) y luego atraviesa una segunda columna llamada destilador-rectificadora.
- **Alcohol “surfin”:** también llamado alcohol de buen gusto, tiene una composición similar al REN, pero el producto ha sido previamente macerado o tratado de manera especial, para que mediante un mayor dominio de las impurezas en las etapas de producción de alcohol bruto y la purificación posterior, se alcancen cualidades organolépticas superiores.
- **Alcohol desnaturalizado:** alcoholes para uso industrial a los cuales se le agregan ciertas sustancias contaminantes de igual punto de ebullición, como el metanol o el alcohol metílico, para hacerlos no aptos para el consumo humano pero útiles en diferentes procesos industriales.

A modo comparativo, a continuación se expondrá de manera general el proceso de producción de bioetanol, a partir de las materias primas más relevantes.

Producción de etanol a partir de la caña de azúcar

La caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) es una planta gramínea subtropical que se cultiva a bajo costo, principalmente en la región centro-sur de Brasil. La caña no se puede almacenar por lo que se procesa dentro de los cinco días siguientes a su recolección. En el procesamiento, la caña de azúcar se muele con agua para extraer el zumo de azúcar y separar la fracción fibrosa (bagazo). El bagazo se quema para producir la energía necesaria en el proceso; en las fábricas modernas incluso se obtiene un balance energético positivo y se genera energía eléctrica en exceso. El zumo de azúcar se purifica previo a su fermentación, donde se añade la levadura y se genera CO_2 y el etanol. El organismo principal para la fermentación es *Saccharomyces cerevisiae*, una levadura que produce dos moléculas de etanol y dos de CO_2 a partir de cada molécula de glucosa fermentada, con un rendimiento de 90-95%; lo que significa 0,51 g de etanol y 0,49 g de CO_2 por cada gramo de glucosa [12].

Un cálculo de la energía retenida en las dos moléculas de etanol (calor de la combustión), en comparación con la de la molécula de glucosa original muestra que un 97,5% de la energía de la glucosa se retiene en el etanol. La destilación de la solución acuosa obtenida después de la fermentación, conduce a la solución azeotrópica (96% v/v), que puede ser deshidratado por absorción para alcanzar un producto de pureza elevada. Dicha deshidratación es obligatoria si el etanol se piensa como aditivo para la gasolina, pero se puede evitar si se utiliza para el reformado con vapor, al menos en principio [4]. La Figura 13 muestra el diagrama general del proceso.

Producción de etanol a partir del maíz.

La producción de etanol a partir de maíz se basa en la transformación del almidón de maíz a la glucosa y la maltosa, para luego fermentar los azúcares simples a etanol. El almidón está formado por dos polímeros de glucosa: un polímero lineal con α -1-4 enlaces (amilosa) y un polímero ramificado (amilopectina) que contiene enlaces α -1-4 y α -1-6. La naturaleza polimérica del almidón se rompe por la acción de enzimas y el calor. El primer paso del proceso industrial es la licuefacción, donde la enzima α -amilasa hidroliza los polímeros a cadenas más cortas (dextrinas), que permanecen en solución. El segundo paso es la sacarificación, donde por la acción de la enzima glucoamilasa, las dextrinas⁷ se transforman en azúcares simples, glucosa y maltosa, y se envían a los reactores de fermentación. Aunque las bases biológicas para la transformación de maíz en etanol son las mismas tanto para la molienda húmeda como la molienda en seco, cuando se usa el proceso de molienda en húmedo, se obtienen coproductos valiosos, tales como aceite de maíz, gluten y jarabe, mientras que en el proceso seco se produce principalmente materias para la producción de piensos, además del etanol [55]. En Figura 14 se muestra un esquema simplificado de ambos procesos.

La relación entre la salida en forma de energía renovable y la entrada de combustible fósil consumida en la producción de etanol a partir de caña de azúcar en Brasil ha demostrado ser muy favorable, entre 8-10 [56]. Sin embargo, este mismo balance apenas alcanza un promedio entre 1.5 y 1.8 al evaluar la producción de etanol a partir del maíz, en función del proceso de producción utilizado: molienda seca o molienda húmeda. Sin embargo, también pueden obtenerse otros subproductos valiosos de estos procesos. [55].

Producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos

Debido a la complejidad estructural de la matriz lignocelulósica, la producción de etanol a partir de este tipo de biomasa requiere al menos cuatro operaciones unitarias: pretratamiento, hidrólisis, fermentación y destilación (ver Figura 15). Los polímeros de hidratos de carbono en los materiales lignocelulósicos necesitan ser convertidos en azúcares simples (monómeros) antes de la fermentación, a través de un proceso de hidrólisis [57]. Pero antes, para facilitar esta etapa y reducir los costes asociados, se aplica un tratamiento previo para eliminar la lignina y hemicelulosa, ya que su presencia dificulta el acceso de las enzimas a la celulosa, y en consecuencia, el proceso de hidrólisis. Existen muchos métodos de pretratamiento, clasificados principalmente en: físicos, químicos, físico-químicos y biológicos [11]. Estos métodos combinan diferentes principios mecánicos, junto con efectos térmicos y químicos, con el fin de lograr un equilibrio entre la baja formación de inhibidores, alta digestibilidad del sustrato y el menor consumo de energía.

En cuanto a la etapa de hidrólisis, existen varios métodos (tales como γ -ray o irradiación de haz de electrones), pero los más comúnmente aplicados se clasifican en: hidrólisis química (usando ácido sulfúrico y altas temperaturas) y la hidrólisis enzimática (enzimas altamente específicas, sin aporte importante de temperatura). Cada método se finaliza con la producción de monómero libre de azúcar mediante la adición de una molécula de agua. Posteriormente, se usan bacterias de fermentación especiales para metabolizar los azúcares de carbono. Como en los casos anteriores, se requiere de una última etapa de destilación para purificar el bioetanol producido y eliminar el exceso de agua.

⁷ Las dextrinas son un grupo de oligosacáridos de poco peso molecular producidas por la hidrólisis del almidón. Tienen la misma fórmula general que los polisacáridos pero son de una longitud de cadena más corta.

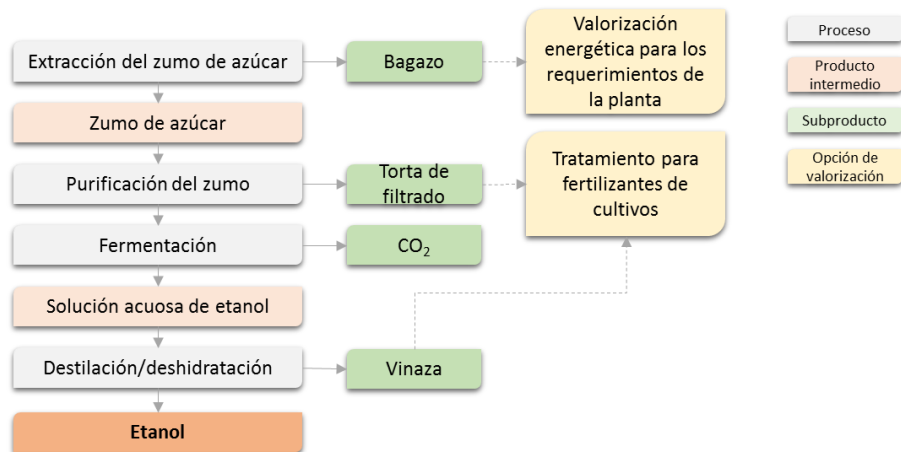


Figura 13. Diagrama de flujos general de la producción de etanol a partir de la caña de azúcar.

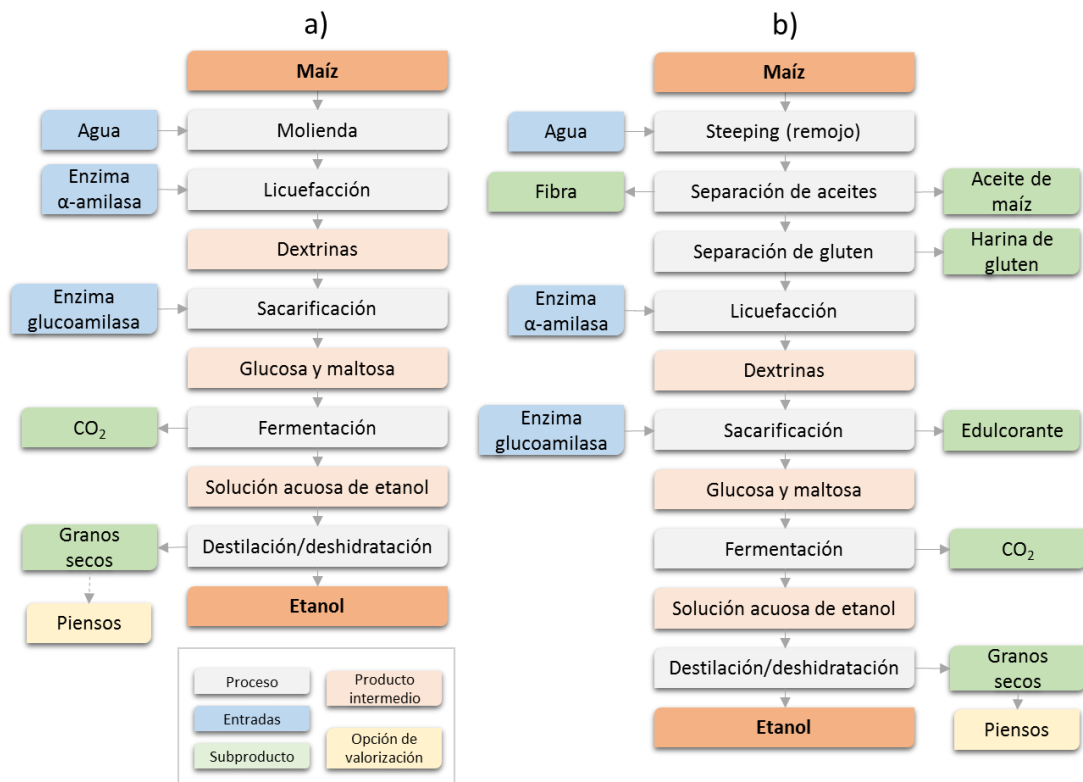


Figura 14. Diagrama de flujos general de la producción de etanol a partir del maíz. a) Molienda seca. b) Molienda húmeda. Fuente: elaboración propia

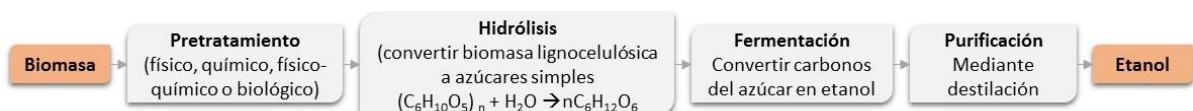
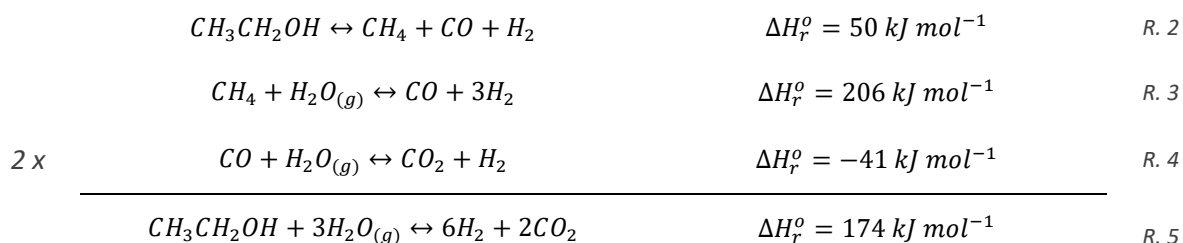


Figura 15. Diagrama general de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica. Fuente: Elaboración propia.

II.6. Reformado con vapor de agua de etanol

Tal como se explicó en el apartado II.2.1, la conversión catalítica del bioetanol y otros alcoholes a hidrógeno es posible mediante tres vías diferentes: la oxidación parcial (POX), reformado autotérmico (ATR) y mediante el reformado con vapor de agua (ESR) [40], [58]. Este último produce más moles de H_2 por mol de etanol de entrada, sin embargo es una reacción endotérmica que consume calor. Aun así, el ESR es mecanismo más barato y eficiente para producir hidrógeno a partir de biomasa, ya que ambos reactantes (agua y etanol) incluyen átomos de hidrógeno que contribuyen al rendimiento total. La eficiencia térmica obtenida es considerablemente buena (> 85%) [59].

De forma general, el etanol_(g) en contacto con el vapor de agua se convierte principalmente en hidrógeno, metano y óxidos de carbono, de acuerdo a las expresiones R. 2 - R. 4: descomposición del etanol, reformado con vapor de agua de metano (*methane steam reforming – MSR*) y reacción de desplazamiento agua-gas (*water-gas shift reaction – WGS*). La ecuación R. 5 representa el proceso general de ESR.



(Valores de entalpía con reactantes en fase gaseosa)

En el ESR, además de la extracción de hidrógeno contenido en etanol, es posible extraer el contenido en el agua que reacciona estequiométricamente con él, obteniendo idealmente 6 moles de hidrógeno por cada mol de etanol que reacciona.

Comparando el balance energético del ESR y el posterior uso del hidrógeno en una pila de combustible con la combustión del etanol, se obtiene una notable superioridad del proceso de reformado respecto a la combustión (70% superior) si se considera la eficiencia de la oxidación del hidrógeno en una pila de combustible (aproximadamente 50%) y la correspondiente a un proceso de combustión (alrededor del 25%)⁸ [60].

ESR es un proceso catalítico altamente endotérmico, por lo que se requiere un aporte de calor de una fuente externa para evaporar los reactivos y propiciar la reacción. Sin embargo, desde el punto de vista energético, se ve favorecido respecto al reformado de los otros hidrocarburos que se utilizan actualmente para producir H_2 : la energía requerida para la extracción de un mol de H_2 a partir del etanol es siempre menor que utilizando otros hidrocarburos, como por ejemplo el metano (32,33 kJ frente a 72,82 kJ por mol de H_2 producido a 600 K) [12]. Sin embargo, la relación entre el H_2 producido respecto al carbono contenido en la materia prima es menor para el etanol, con respecto al metano (3 en comparación con 4, ver ecuaciones R. 5 respecto a la suma de R. 3 y R. 4).

Otro inconveniente del ESR es que la formación de hidrógeno está limitada por el equilibrio termodinámico. Este último se puede mejorar aumentando la relación *steam/carbon* (S/C) o mediante el uso de reactores de membrana (MR), lo cual resulta ser la alternativa preferida ya que el aumento de la relación S/C empeora las necesidades energéticas [61].

⁸ En este cálculo no se incluye la energía necesaria para vaporizar el etanol y el agua antes del reformado ni la energía necesaria para el destilado del etanol previo a su uso en un motor de combustión

II.6.1 Consideraciones cinéticas y termodinámicas

Teóricamente, el proceso de ESR se puede realizar a temperaturas superiores a 300 °C, obteniendo hidrógeno, óxidos de carbono y metano como productos principales. Desde un punto de vista termodinámico las mejores condiciones de operación para el reformado con vapor del bioetanol son: T = 700 °C, presiones bajas y relación molar etanol/agua entre 1:3 y 1:6 [48].

Esta reacción tiene un alto valor de la constante de equilibrio por encima de 300 °C [12], pero aun así puede ser posible la formación de otros productos. De hecho, la reacción involucra un equilibrio complejo entre varias reacciones con las que se produce el hidrógeno, así como numerosos subproductos tales como óxidos de carbono, metano, etileno, acetaldehído, acetona y coque. Dependiendo del catalizador y las condiciones de operación del ESR (temperatura y presión) las reacciones secundarias para el etanol durante el reformado pueden ser [9], [45], [62], [63]:

Formación de gas de síntesis (ESR con suministro insuficiente de vapor de agua):



Descomposición de etanol para formar metano:



Hidrogenación del etanol para formar metano:



Deshidrogenación de etanol a acetaldehído:



Deshidratación de etanol a etileno:



Descomposición del etanol a metano:



Descomposición del etanol a acetona:



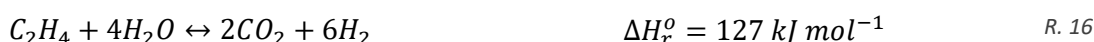
Hidrogenación del etileno a etano



La eficiencia de la producción de hidrógeno a partir del ESR depende de la capacidad de controlar la formación de estos productos. Por lo tanto, es esencial un catalizador diseñado adecuadamente para el reformado con el fin de lograr una alta eficiencia y selectividad para la producción de hidrógeno.

El acetaldehído, el etileno y en menor medida la acetona, son los productos intermedios más comunes. Se forman especialmente durante las pruebas a baja temperatura y alta velocidad espacial (WHSV), es decir a baja conversión. La reacción de deshidratación de etanol se produce

principalmente en los sitios ácidos del soporte, donde la formación de etileno implica una desactivación del catalizador al ser éste un precursor de coque. La deshidrogenación a aldehído depende no sólo de la basicidad del soporte sino también de la actividad de los metales soportados [20]. Sin embargo, en condiciones de funcionamiento apropiadas, algunos de estos productos intermedios pueden ser completamente convertidos en otros productos termodinámicamente estables, a través de la descomposición del acetaldehído y el reformado con vapor tanto del aldehído, etileno y la acetona [23], [64], [65]:



Observando el global de las reacciones, el aumento del agua en los reactivos ayuda a la producción de CO_2 y H_2 , pero puede aumentar desmesuradamente el calor necesario para vaporizar la mezcla.

II.1.4.a) Efecto del vapor de agua sobre la reacción de ESR

De acuerdo con las relaciones expresadas anteriormente, a medida que la fracción de vapor de agua respecto al etanol es mayor, se potencia la conversión del alcohol, alcanzando rendimientos de hidrógeno más altos, ya que se ve favorecida la conversión de CO (por WGS) y CH_4 (por MSR) a H_2 . Aun así, al experimentar con mezclas con S/C mayores a 3 en la entrada del reactor se obtiene la permeación pobre a través de la membrana, como resultado de la alta dilución del hidrógeno producido [62], [66]. Además, al aumentar la porción de agua en la alimentación se crea una exigencia energética mayor para vaporizar toda el agua que entra al reformador. Esta energía extra puede recuperarse parcialmente en las corrientes de salida, pero los intercambios de calor se traducen en diferencias ínfimas de temperatura, por lo que la eficiencia global del sistema disminuye [45].

Adicionalmente, desde el punto de vista catalítico, el agua juega un papel fundamental en el proceso de gasificación del coque, ayudando a la reducción de su acumulación en la superficie del catalizador, especialmente a temperaturas de reacción elevadas [67] (ver reacción R. 21 en el apartado posterior II.6.4). Entonces, mezclas de entrada con una relación S/C por debajo del valor estequiométrico ($\text{S/C} < 1,5$) no son recomendables para evitar la formación de coque.

II.1.4.b) Influencia de la temperatura en la reacción de ESR

El rango de temperatura utilizado en los procesos de reformado de etanol es amplio (300-800 °C), y la temperatura de trabajo determina la selectividad para los productos: dado que el proceso de reformado es endotérmico, un aumento de la temperatura desplaza la reacción hacia el lado de los productos, aumentando de manera general la producción de hidrógeno. Sin embargo, dado que el etanol puede descomponerse fácilmente, deshidratarse o deshidrogenarse, la distribución final de los productos también depende de la reactividad de los productos intermedios (etileno, acetaldehído, acetona, metano...) y no únicamente del etanol [68].

Por ejemplo, las reacciones MSR y WGS son reversibles. Debido a su naturaleza endotérmica, la reacción R. 3 (MSR) se favorece a altas temperaturas, al igual que la reacción inversa de WGS (R. 4). Por lo tanto, un aumento en la temperatura favorece la formación de CO. Asimismo, de acuerdo a las dos reacciones anteriores, se espera que el rendimiento del H₂ se reduzca al disminuir la temperatura, debido al aumento de la concentración del metano no reformado. Adicionalmente, por encima de 550 °C, tanto el reformado con vapor de agua del metano (R. 3) como su reformado seco con CO₂ (R. 18), son termodinámicamente factibles:



Por lo general, por debajo de las condiciones de funcionamiento ideales, se obtienen productos distintos al CO₂ y al H₂, debido a que se dan lugar otras reacciones secundarias: por ejemplo, a baja temperatura y/o por debajo del 100% de conversión de etanol se suele encontrar acetaldehído. Esto se debe a la deshidrogenación de etanol (R. 9). Además, a baja temperatura, la formación de residuos carbonosos es importante. A alta temperatura, la reacción es más rápida, la formación de coque más baja, pero por razones termodinámicas la formación de CO (usualmente producto indeseado) se ve favorecida.

11.6.2 Actividad catalítica en el proceso de reformado.

Durante el proceso general de ESR tienen lugar una serie de reacciones secundarias (desde R. 6 a R. 17) que producen subproductos que compiten por los átomos de hidrógeno y causan la reducción del rendimiento a nivel global [59]; por lo cual el uso de las formulaciones catalíticas estables y selectivas, que reduzcan lo más posible las reacciones secundarias, es un punto importante para el desarrollo del proceso.

El proceso de ESR y la intervención del catalizador se presentan de forma esquemática en la Figura 16: de forma general, el etanol puede ser activado sobre la partícula de metal o en sitios ácidos o básicos del soporte, originando productos intermedios (1). El acetaldehído se puede producir tanto en el soporte (sitios básicos) y sobre el metal. El etileno se produce solamente sobre el soporte, con un papel esencial de los sitios ácidos en la formación de olefinas (alquenos⁹). El agua es activada en el soporte, formando grupos hidroxilo (2). El soporte promueve la migración de estos grupos OH hacia la partícula de metal (3) donde se produce el paso final de formación de productos de la reacción (4).

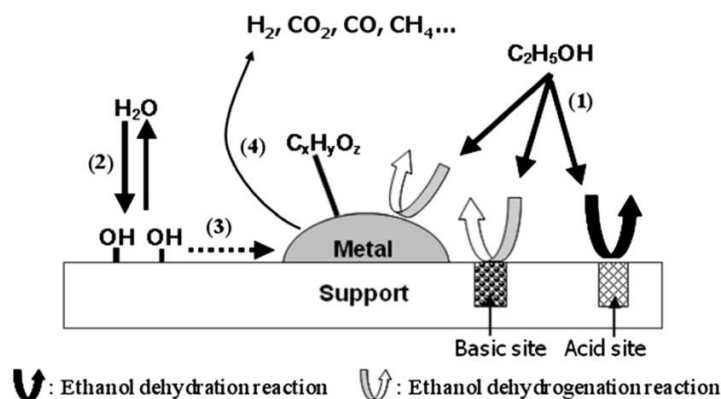


Figura 16. Mecanismo del reformado con vapor de agua de etanol. Fuente: [23]

⁹ Los alquenos son hidrocarburos insaturados que tienen uno o varios dobles enlaces carbono-carbono en su molécula. Se puede decir que un alqueno es un alcano que ha perdido dos átomos de hidrógeno produciendo como resultado un enlace doble entre dos carbonos.

Se han venido utilizando diversas fases activas metálicas para el reformado catalítico con vapor de agua del etanol; principalmente metales nobles (Rh, Pt, Pd, Ru, Ir, Au, Ag) [49], [58], [69], [70] y no nobles (Ni, Co, Cu)[66], [71], [72], soportados sobre diversos óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO , entre otros). Los metales nobles tienen la ventaja de presentar alta actividad catalítica y estabilidad, pero tienen un alto costo de producción y deben funcionar a temperaturas elevadas ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$). Los catalizadores a base de Ni o Co son muy activos para las reacciones de reformado, su principal inconveniente es su desactivación relativamente rápida debido a la deposición de carbono. Todos estos metales son capaces de producir la ruptura C-C, que es una función indispensable para esta reacción [73]. En el estudio de Le Valant et al. (2008) se ha demostrado que en ausencia de catalizador el etanol no reacciona con el agua para reformarse, sino que se descompone formando CH_4 , H_2 y CO (cracking, R. 2). Esta sería la tendencia que seguiría los resultados del ESR si el catalizador se encontrara completamente desactivado [20]. Además de la fase activa, el material de soporte del catalizador también puede interactuar con el etanol y producir su transformación, influyendo así en la selectividad de la reacción.

II.6.2.a) Influencia del soporte del catalizador y de la fase activa.

La elección del soporte es un factor clave para una buena estabilidad del catalizador, teniendo un efecto muy fuerte sobre la actividad y la selectividad del metal. El soporte juega un papel crucial en el ESR [20]: (i) puede favorecer la disociación del agua en grupos OH y promover la migración de estas especies reactivas hacia las partículas de metal, en donde ocurre el paso final de formación del CO_x y el hidrógeno; (ii) puede catalizar la reacción R. 9 y/o R. 10 y afectar a la selectividad en los productos finales; y (iii) puede finalmente contribuir a la estabilización de las partículas de metal a alta temperatura. Un buen ejemplo es el papel que juega el óxido de cerio (CeO_2) sobre la presencia de oxígeno y la movilidad de OH sobre el soporte [74], [75]. Este tipo de soporte ha sido reconocido por su capacidad de actuar como almacenamiento de oxígeno para las reacciones de oxidación, dispersar la fase activa de metales nobles inhibiendo su sinterización y por promover la reacción de WGS facilitando la gasificación del coque.

Otro punto importante sobre la elección del soporte es su naturaleza ácida o básica. Se ha demostrado que los centros ácidos en el soporte producen la deshidratación del etanol a etileno (R. 10), un precursor de los depósitos de coque sobre el catalizador, y por lo tanto de su desactivación [49], [76]. Éste es el caso del soporte de óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La adición de aditivos alcalinos que neutralizan los centros ácidos ha demostrado ser eficaz en la disminución de la selectividad de etileno para estos catalizadores.

Por otro lado, los óxidos que tienen centros básicos pueden conducir a la formación de acetaldehído mediante la deshidrogenación del etanol (R. 9), que puede evolucionar a través de una reacción de condensación aldólica a una mayor producción oxigenados; en este contexto, la formación de acetona ha demostrado ser favorecida sobre ZnO a temperaturas bajas y altos tiempos de contacto (R. 12). La reacción de deshidrogenación no sólo depende de la basicidad del soporte sino también de la actividad de los metales soportados.

Referente a la fase activa, ésta influye activamente en la selectividad final de los productos así como en la formación de productos intermedios. A modo de explicar la influencia de la fase activa, se hará una breve reseña de los catalizadores usualmente utilizados en el proceso de ESR, sus principales ventajas y desventajas:

Catalizadores basados en níquel:

El proceso de ESR se ha estudiado ampliamente sobre catalizadores que contienen níquel como fase activa, ya que éstos se utilizan ampliamente en la industria para la reforma de hidrocarburos. Se sabe que el Ni es capaz de romper el enlace C-C con eficacia, promover la reacción WGS para la conversión de CO en CO₂ (R. 4) y participar en el reformado de CH₄ (R. 3 y R. 18).

Para inhibir la formación de depósitos de carbono, que es la principal causa de la desactivación de los catalizadores a base de níquel, se han venido tomando una serie de enfoques: (i) la adición de pequeñas cantidades de metal noble, resultando en catalizadores bimetalicos que presentan una estabilidad y selectividad mejorada para la formación de H₂ [77]; y (ii) la modificación del apoyo mediante la adición de otros óxidos (CaO, MgO, CeO₂, La₂O₃, etc) [78]–[80].

El reformado de etanol y otros alcoholes superiores sobre catalizadores de níquel se lleva a cabo a temperaturas moderadas (500-700 °C). Sin embargo, y en contraste con los metales nobles, las partículas de níquel tienden a sinterizar en condiciones de reacción [81], [82] (ver apartado II.6.4.b)

Catalizadores basados en cobalto:

Han sido propuestos como alternativa a la utilización de catalizadores a base de níquel en el ESR debido a su baja temperatura de trabajo, típicamente entre 400-550 °C [73]. Los catalizadores basados en cobalto son menos activos, pero son muy selectivos al H₂ y CO₂, ya que al permitir una temperatura de reformado significativamente menor, la reacción WGS ocurre simultáneamente con el reformado con vapor y, consecuentemente, la concentración de CO se mantiene baja. Adicionalmente, el metano no aparece como producto intermedio del proceso de reforma y, en consecuencia, resulta más sencillo de lograr altos rendimientos de hidrógeno [72], [83], [84].

Sobre catalizadores a base de cobalto, el etanol se deshidrogena en una mezcla de hidrógeno y acetaldehído (R. 9), luego este último puede (a) reformarse para producir principalmente H₂ y CO (R. 15), que participan en la reacción WGS (R. 4), o (b) descomponerse en monóxido de carbono y metano (R. 14), que a su vez se reforma con vapor de agua (R. 3).

Los catalizadores de cobalto sufren desactivación severa durante ESR debido a la extensa deposición de carbono, ya que en condiciones de reacción se forman fácilmente partículas metálicas de Co, que se desprenden del soporte y se originan nanotubos de carbono, nanofibras y plaquetas. Aun cuando la deposición de coque es un problema típico de este tipo de catalizadores, algunos estudios han demostrado que ciertas configuraciones de catalizador pueden ayudar a reducirlo, como quedó evidenciado con la adición de promotores de Na⁺ [85], así como en las investigaciones abordadas por el grupo de Ozkan hacia los sistemas de Co/CeO₂ y Co/ZrO₂, debido a la gran capacidad de almacenamiento de oxígeno y la alta movilidad de éste, por lo que son capaces de oxidar el residuo de carbono [8], [86], [87].

Además de la influencia general del soporte mencionada anteriormente, que depende de sus propiedades ácidas-básicas y redox, la interacción de la fase activa de cobalto con el soporte determina la reductibilidad de las especies de cobalto y por lo tanto su rendimiento en el proceso [73]. En este contexto, esta interacción puede depender del método de preparación del catalizador utilizado: por ejemplo, estudios han demostrado que en la preparación de catalizadores de Co/CeO₂, el precursor Co₃O₄/CeO₂ preparado mediante impregnación resulta ser menos activo para el ESR que el mismo preparado mediante coprecipitación [88].

Catalizadores basados en metales nobles:

Los catalizadores basados en rodio (Rh), platino (Pt), rutenio (Ru), paladio (Pd) e Iridio (Ir) han sido ampliamente estudiados para las reacciones ESR. Ya que estos tipos de catalizadores se caracterizan por un contenido mínimo de la fase activa, las propiedades del soporte han demostrado ser de gran importancia, principalmente las relacionadas con su carácter ácido-base y la interacción con el metal noble soportado. Se han estudiado mayoritariamente los soportes de Al_2O_3 y CeO_2 [12].

Los catalizadores basados en metales nobles han demostrado rendimientos catalíticos superiores en términos de producción de hidrógeno y robustez [40], [58]. Además, suprime casi por completo la formación de especies químicas no deseadas, ya que el etanol se convierte principalmente en una mezcla de hidrógeno, metano y óxidos de carbono, tal como se muestra en la reacción R. 2.

Entre los metales nobles, los catalizadores a base de Rh han sido los más estudiados debido a su mejor desempeño en el proceso [20], [23], [89]–[91]. Pero tan importante como la fase activa, lo es el soporte del catalizador y su interacción: la elección del soporte es un factor clave para una buena estabilidad del catalizador ya que tiene un fuerte efecto sobre su actividad y selectividad. Por ejemplo, se ha demostrado que el catalizador Rh/MgAl₂O₄ es muy activo y estable para el reformado de bioetanol a altas temperaturas [23]. También se ha propuesto el uso de un catalizador de Rh/Al₂O₃ para el ESR a altas temperaturas y un exceso de agua para disminuir la deposición de coque.

Al usar catalizadores de metales nobles a 650 °C, el etileno producido por la deshidratación de etanol sobre el soporte (R. 10) se reforma rápidamente, y el acetaldehído, que se produce por deshidrogenación de etanol (R. 9), se descompone en CO y CH₄ (R. 14), que es posteriormente reformado (R. 3) [89].

11.6.3 Consideraciones del reformado de bioetanol bruto vs etanol puro

Un factor importante a tener en cuenta cuando se evalúa el uso de bioetanol como combustible o materia prima es la economía en general de los procesos implicados, así como la eficiencia energética de la biomasa. Por lo tanto, el uso de bioetanol bruto, o con menor grado de pureza puede ser otra solución que podría marcar el punto de partida para la aplicación industrial rentable del bioetanol en la obtención del hidrógeno. Optimizar el proceso de destilación puede ser fundamental, debido a que éste representa un enorme impacto (50-80%) de los costes de producción [15]–[17]. Teniendo en cuenta que el reformado del etanol está previsto con un objetivo energético subsecuente a la producción de H₂, los criterios de ahorro energéticos asociados a todo el proceso deben ser considerados para lograr la sostenibilidad de la propuesta.

El bioetanol usado como combustible en un motor de combustión interna, puro o en mezcla con la gasolina, necesita estar libre de agua, ya que no es miscible con ésta [4], [15], [25] por lo que la producción requiere la deshidratación más allá del punto azeótropo, haciendo que el proceso tenga un coste elevado. Por el contrario, el proceso de ESR requiere una cantidad significativa de agua (R. 5), lo que hace que la deshidratación se convierta en un gasto superfluo. El etanol con menor grado de purificación, proveniente del caldo de fermentación, podría utilizarse directamente en la reacción de reformado con vapor para producir una corriente rica en hidrógeno, que puede ser más eficiente energéticamente y rentable para aplicaciones comerciales [12], [49], [58], [24]. Algunos autores afirman que con una destilación simple y rápida de entre 50-70%, los costes de producción de bioetanol se reducen considerablemente [24].

Aunque la producción de hidrógeno por el vapor reformado de etanol (ESR) ha sido ampliamente estudiada en la literatura, la mayoría de los estudios se basan en el uso de mezclas de etanol puro y agua. El bioetanol bruto contiene alcoholes superiores como principales impurezas, además de aldehídos, aminas, ácidos menores, éteres, ésteres, etc., que pueden afectar la efectividad del catalizado. Estas impurezas junto con la concentración de etanol pueden variar según el tipo de biomasa usada como materia prima. Por ejemplo, el bioetanol bruto obtenido de la remolacha contiene 87% de alcoholes superiores [21], mientras que en el caldo de fermentación sin purificar obtenido a partir de residuos de madera (mediante sacarificación y fermentación simultáneas) contiene 80% de alcoholes superiores y un contenido importante de ácido acético (18%) [92]. El efecto de estas impurezas en los rendimientos catalíticos para el vapor de reformado de etanol (ESR) es lo que se pretende estudiar en el desarrollo del presente trabajo.

De manera general se ha demostrado que las impurezas presentes en el bioetanol bruto pueden tener o bien (i) un efecto promotor, aumentado el rendimiento de hidrógeno y la conversión de etanol, o (ii) un efecto de envenenamiento, que conduciría a la desactivación del catalizador. En el CAPÍTULO III se realiza una revisión de la literatura existente, en la que se mencionan, entre otras cosas, los trabajos relevantes en el estudio del impacto de las impurezas en el etanol no purificado para el procedimiento de ESR. Allí se hará mayor hincapié en las tendencias de comportamiento que se han evidenciado para los tipos de impurezas.

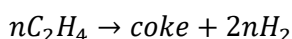
El mayor desafío en el uso del etanol para producir hidrógeno mediante reformado, es el desarrollo de un proceso simple que combine un balance energético favorable con la producción de H_2 de pureza apropiada para alimentar una pila de combustible. Dependiendo del tipo de pila a utilizar y la composición de salida del reformado, el efluente puede tener que ser purificado. En las pilas de combustible MCFC y SOFC las impurezas de CO o CH_4 se pueden transformar en la cámara del ánodo operando a alta temperatura. Contrariamente, en las PEMFC y PAFC, no pueden existir concentraciones de CO mayores a 10 ppm (0,010%) y 50ppm (0,05%), respectivamente.

El valor óptimo de dicha relación entre el balance energético y la producción de hidrógeno también debe ser cuidadosamente evaluado desde el punto de vista operativo-económico: un contenido mayor de agua en la mezcla con el bioetanol permite una disminución apreciable en el costo de la solución[93]. Pero por otro lado, las soluciones muy diluidas requieren un suplemento de energía nada despreciable para evaporar el agua, y por lo tanto, incrementarían el coste total de la energía que puede producirse posteriormente con el hidrógeno [3], [94].

II.6.4 Desactivación del catalizador

II.6.4.a) Deposición de Coque

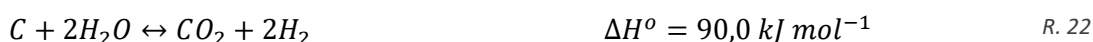
El mayor problema en la práctica de los procesos de reformado es la formación de coque, que causa la desactivación de los catalizadores. Tiene lugar como consecuencia de la formación de compuestos intermedios (tales como CO, CH_4 , C_2H_4 , oxigenados) que pueden reaccionar a través de diversas vías para formar depósitos carbonosos. Entre los procesos que conducen a su deposición, sin duda el más rápido es la deshidratación de etanol que conduce a etileno (R. 10). Este alqueno puede entonces polimerizarse lo que conduce a la formación de carbono amorfo[4].



R. 19

Se sabe que no sólo la deshidratación de etanol, pero prácticamente todas las etapas de la secuencia anterior son catalizadas por soportes ácidos. Por esta razón, entre las soluciones más simples para inhibir la deposición de coque, se ha explorado en gran medida el uso de promotores alcalinas [49], [76]. Algunos otros investigadores sugieren operar el ESR en dos reactores en serie, el primero opera con un catalizador para la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, y el segundo para el reformado con vapor de este último, que tiene una menor propensión a formar coque [65], [95]. El proceso de purificación de CO del reformado también puede llevarse a cabo mediante la purificación catalítica, introduciendo en el sistema uno o varios reactores intermedios en serie para promover la reacción de WGS en condiciones apropiadas, seguido de un reactor de oxidación preferencial (PROX) o, alternativamente, de metanización selectiva [96].

Otras reacciones que afectan a la formación de carbono son la reacción de *Boudouard* (R. 20), la gasificación del carbono (R. 21 y R. 22) y la descomposición de CH₄ (pirolisis del metano, R. 23):



Todas ellas son reacciones reversibles y están escritas en el sentido en que se ven favorecidas por el aumento de la temperatura. Por lo tanto, las tres primeras son responsables de la deposición de coque a baja temperatura, y por el contrario, la cuarta podría ser precursora de formación de coque a temperaturas superiores a 400 °C [12]. Asimismo, la formación de coque disminuye con el aumento de la relación H₂O/Etanol, por lo que valores por debajo de la relación estequiométrica (S/C=1,5; ver reacción R. 5) no son recomendables [62], [66].

En un estudio termodinámico del proceso ESR [97], se consideraron tres formas de carbono: el grafito, los nanotubos de carbono amorfo y de pared múltiple (*Multi-walled carbon nanotubes - MWCNT*). El grafito es la fase más estable a bajas temperaturas, mientras que a más de 400 °C, los MWCNT son el principal constituyente de los depósitos, tal como es descrito ampliamente en la literatura para catalizadores de Co y Ni [98]–[101]. Sin embargo a nivel práctico, el carbono amorfo, aunque siendo la forma menos estable, es la que se encuentra con mayor frecuencia debido a que las vías que conducen a su formación son mucho más rápidas [12].

A alta temperatura la velocidad de formación de coque es al menos un orden de magnitud menor que a baja temperatura, pero la naturaleza de coque formado es generalmente de tipo encapsular, por lo que presenta un alto grado de desactivación del catalizador. A baja temperatura, el coque formado es principalmente de naturaleza filamentosa, por lo que la actividad catalítica a penas se ve afectada en primer momento (la fase activa queda expuesta); aunque con el tiempo se acumula [81].

La velocidad a la que se produce la desactivación de un catalizador durante el reformado con vapor está relacionado con la diferencia entre la formación de carbono y la tasa de gasificación, y ya que esta relación depende estrictamente de la temperatura y la formulación del catalizador, se requiere la optimización de las condiciones de reacción y del catalizador para alcanzar el estado de formación de carbono mínimo.

A pesar de lo anterior, no se puede predecir la formación de carbono en el interior del reactor con un simple análisis termodinámico, ya que la composición a lo largo del reactor está lejos del equilibrio. La formación de carbono está probablemente asociado a restricciones cinéticas, lo que dificulta la gasificación de carbono debido a la competencia entre las reacciones que generan el coque y aquellas que lo eliminan [95]. Asimismo, a partir de la literatura disponible, no es fácil hacer una comparación en términos de tasa de formación de coque. Sin embargo, se puede afirmar que los catalizadores a base de Rh son más activos en el proceso de oxidación/gasificación por lo que se prefieren en comparación con los catalizadores a base de Ni o Co.

II.6.4.b) Sinterización de la fase activa

Otra forma de desactivación del catalizador viene dada por el mecanismo de sinterización. Al suministrar la fase activa a la superficie del catalizador, existe una tendencia a que las partículas más pequeñas se aglomeren y disminuyan la energía libre superficial [20]. La sinterización está influenciada por la temperatura, la composición del gas sobre el catalizador, la estructura y composición del soporte de catalizador así como las interacciones del metal con el soporte [68].

Por ejemplo, se sabe que los catalizadores basados en Ni son generalmente afectados por la sinterización. Sin embargo, para reducir al mínimo los efectos de sinterización y asegurar una larga vida útil del catalizador, la elección de la fase activa no es la única cuestión importante; más bien, son varios factores los que deben ser considerados como: i) método de preparación para obtener alta área superficial y la dispersión de metal; ii) la carga de la fase activa (por debajo del 15-20%); iii) temperatura de activación; iv) la adición de promotores (formación de aleaciones); v) la interacción de metal-apoyo [68]. Un ejemplo de lo anterior queda evidenciado en el estudio de Dan et al. (2014) donde la comparativa de un catalizador de Ni/Al₂O₃ respecto a dos catalizadores promovidos con la adición de tierras raras: Ni/La₂O₃-Al₂O₃ y Ni/CeO₂-Al₂O₃ releva que en estos dos últimos mejorar la dispersión del Ni sobre el soporte.

A continuación se muestra un ejemplo gráfico de las diferentes formas de desactivación mediante sinterización:

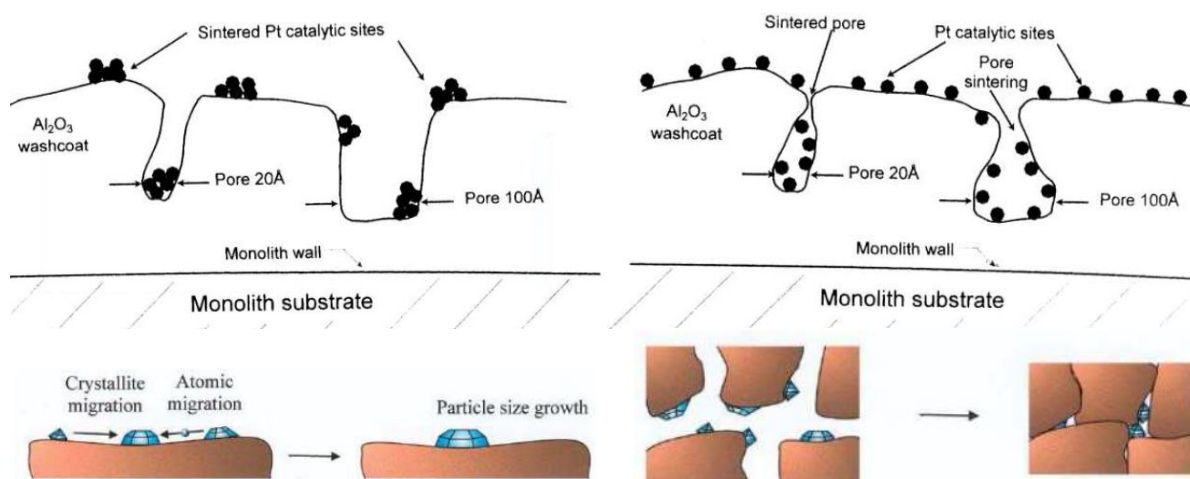


Figura 17. Sinterización de la fase activa y de los poros del soporte.

II.7. Reactores catalíticos de membrana para el ESR

La tecnología de reactor de membrana (*membrane reactor – MR*) representa una gran ventaja tanto ambiental como económica respecto a los sistemas convencionales, ya que hace posible la integración de las dos operaciones en la misma unidad (reacción de reformado y purificación de H_2), lo que evita la utilización de otros dispositivos de separación en la corriente de salida [25].

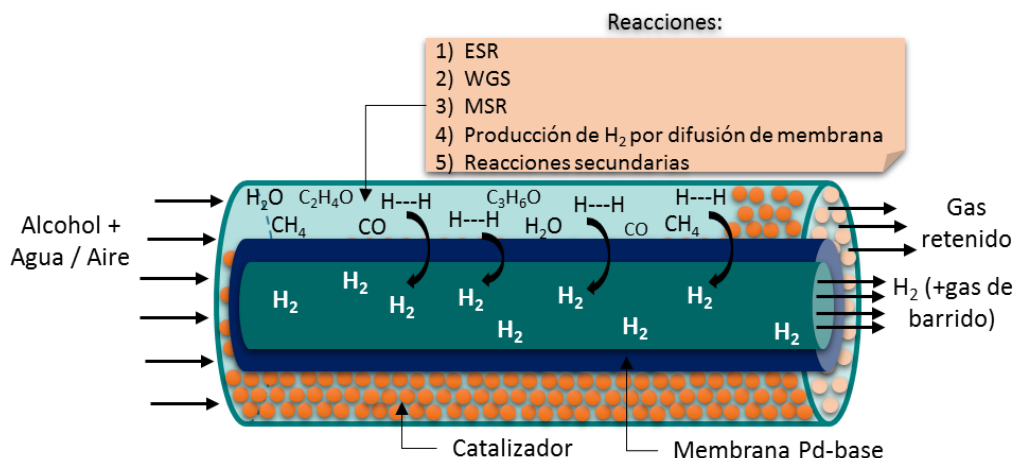


Figura 18. Esquema de un reactor catalítico de membrana de Pd. El permeado puede o no ser asistido por un gas de barrido.
Fuente: Elaboración propia.

Este tipo de reactores integra las siguientes fases bajo una misma unidad y temperatura: primeramente, se produce el gas reformado con un alto contenido de hidrógeno, a partir de la interacción de la mezcla de etanol-agua sobre el catalizador repartido dentro del reactor tubular. Las tres reacciones principales, que se producen consecutivamente durante el proceso de reformado son descomposición de etanol (reacción R. 2), el reformado de metano (R. 3) y la reacción de desplazamiento agua-gas (R. 4). Posteriormente, la membrana selectiva separa el hidrógeno del resto del gas reformado. De hecho, la eliminación continua de uno de los productos de la reacción, el hidrógeno, promueve la conversión de la reacción más allá de los valores de equilibrio, permitiendo un mayor rendimiento de la conversión de hidrógeno, además de una salida de hidrógeno purificada [61], [102]–[104]. Además, el gas de rechazo, que queda retenido por la membrana, se puede utilizar como una fuente combustible a fin de proporcionar una operación auto-sostenible [105].

El permeado de hidrógeno a través de membranas densas basadas en Pd densas sigue el mecanismo de transporte llamado solución-difusión [106], que consiste en 7 pasos de activación: difusión de hidrógeno molecular a la superficie de la membrana de Pd, disociación del hidrógeno molecular en la interfaz metal-gas, adsorción del hidrógeno atómico en la superficie de la membrana, disolución a través de la membrana, difusión del hidrógeno atómico a través del metal, recombinación del hidrógeno atómico en el lado del permeado de la interfaz metal-gas para formar moléculas de hidrógeno, y la desorción del hidrógeno molecular. La penetración de hidrógeno a través de la membrana depende de la temperatura, presión, composición del reformado y espesor de la membrana [102], por lo cual, el flujo de hidrógeno que pasa a través de la membrana, J_{H_2} , se puede expresar como:

$$J_{H_2} = \frac{P_{H_2}(p_{H_2, retenido}^n - p_{H_2, permeado}^n)}{\delta}$$

- P_{H_2} : Permeabilidad del hidrógeno
- $p_{H_2, permeado}$; $p_{H_2, retenido}$: presión parcial del H_2 del lado permeado y retenido de la membrana
- δ : Espesor de la membrana

Ec. 2

Mientras menor sea el espesor de la membrana, mayor es el flujo de hidrógeno. Sin embargo, para asegurar la resistencia mecánica de la membrana, es necesario un espesor superior a 5 μm regular. Suponiendo que la disolución del hidrógeno atómico es la etapa determinante de la velocidad, y que los átomos de hidrógeno forman una solución ideal en el metal, el exponente n de la expresión Ec. 2 es igual a 0,5; debido a que la velocidad de difusión es proporcional a la concentración de átomos de hidrógeno en los lados de la superficie metálica y esta concentración es proporcional a la raíz cuadrada de la presión de hidrógeno; lo que corresponde a la ley de Sievert:

$$J_{H_2} = \frac{P_{H_2}(p_{H_2, \text{retenido}}^{0,5} - p_{H_2, \text{permeado}}^{0,5})}{\delta} \quad \text{Ec. 3}$$

Por lo tanto, se necesita una diferencia relativamente grande de la presión parcial de hidrógeno a los dos lados de la membrana para promover el flujo de hidrógeno a través de ella. Las desviaciones de la ley de Sieverts ($n > 0.5$) se pueden atribuir tanto a que otra etapa domina la velocidad del flujo, o a la acumulación de impurezas en la superficie de la membrana o agujeros o microfisuras en las membranas.

Por otro lado, el permeado es un proceso activado por la temperatura y su dependencia hacia este factor está inmersa en el término de permeabilidad, y queda expresada cuando se incluye la ecuación clásica de Arrhenius (Ec. 4) Esta combinación de expresiones es conocida como la ecuación de Richardson. $P_{H_2}^0$ es el factor pre-exponencial y E_a es la energía de activación aparente.

$$J_{H_2} = P_{H_2}^0 * [EXP(-E_a/RT)] \frac{(p_{H_2, \text{retenido}}^{0,5} - p_{H_2, \text{permeado}}^{0,5})}{\delta} \quad \text{Ec. 4}$$

II.7.1. Membranas de paladio y membranas de cerámica

Entre las variantes existentes para la separación de hidrógeno [107]–[109], las membranas metálicas a base de Pd son altamente selectivas a la producción de hidrógeno puro [26], [50], [103], [106], [110]. Estas membranas actualmente se fabrican mediante el recubrimiento de una capa muy delgada (5-30 μm) de Pd o una aleación de éste sobre un soporte poroso. De esta manera, se evita el alto costo y baja permeabilidad de las membranas de Pd densas. Además del compuesto metálico, la composición de sus soportes juega un papel importante en el rendimiento: las membranas densas exhiben una selectividad completa al hidrógeno, pero la permeabilidad de éste es reducida, haciendo que el proceso no sea económicamente viable para aplicaciones industriales. Por el contrario, las membranas soportadas sobre materiales porosos, como cerámica o alúmina, proporcionan un mayor flujo de H_2 aun cuando su selectividad es menor en comparación con las densas [111]. Cuando el soporte seleccionado es acero inoxidable poroso (Pd/PSS) se obtiene una ventaja adicional en términos de robustez mecánica respecto a otros soportes, como los de cerámica [25].

Las membranas hechas de níquel, paladio y platino que pertenecen al grupo 10, y algunos elementos metálicos de los grupos 3-5 de la tabla periódica tienen la capacidad de disociar y disolver hidrógeno, pero el paladio muestra una ventaja en su capacidad para transportar el hidrógeno a través del metal, debido a su alta solubilidad en un amplio rango de temperatura (Figura 19). Esta propiedad ha dado lugar a numerosos estudios de membranas a base de paladio para la separación y purificación de hidrógeno.

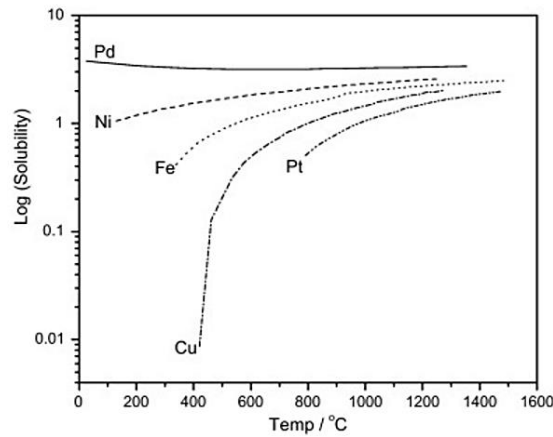


Figura 19. Solubilidad del hidrógeno en varios metales a 1atm. [Solubilidad]: $\text{cm}^3_{\text{H}_2}/100\text{g}_{\text{metal}}$. Fuente: [26]

Tomado como referencia la revisión comparativa realizada por Oyama respecto al desempeño de las membranas de paladio en la separación de hidrógeno [26] (Figura 20) se observa claramente cómo la permeancia de H_2 tiende a disminuir con el aumento en el espesor de la capa superior, para todos las clases de soportes. Aun así, el rango de espesores menores a $5\ \mu\text{m}$ demuestra permeancias muy variables, lo que indica que depende tanto de la estructura y espesor de la capa de Pd como del soporte, así como del método de fabricación. Al analizar la selectividad H_2/N_2 , la dependencia con el espesor de capa es mucho menos evidente. La selectividad de las membranas de Pd puede ser infinita si la capa de Pd no tiene defectos o fisuras, pero comienza a disminuir a medida que la capa superior de Pd tenga menor integridad estructural, independientemente del espesor de la capa selectiva, porque las moléculas comenzaran a entrar a través de aberturas u otros defectos.

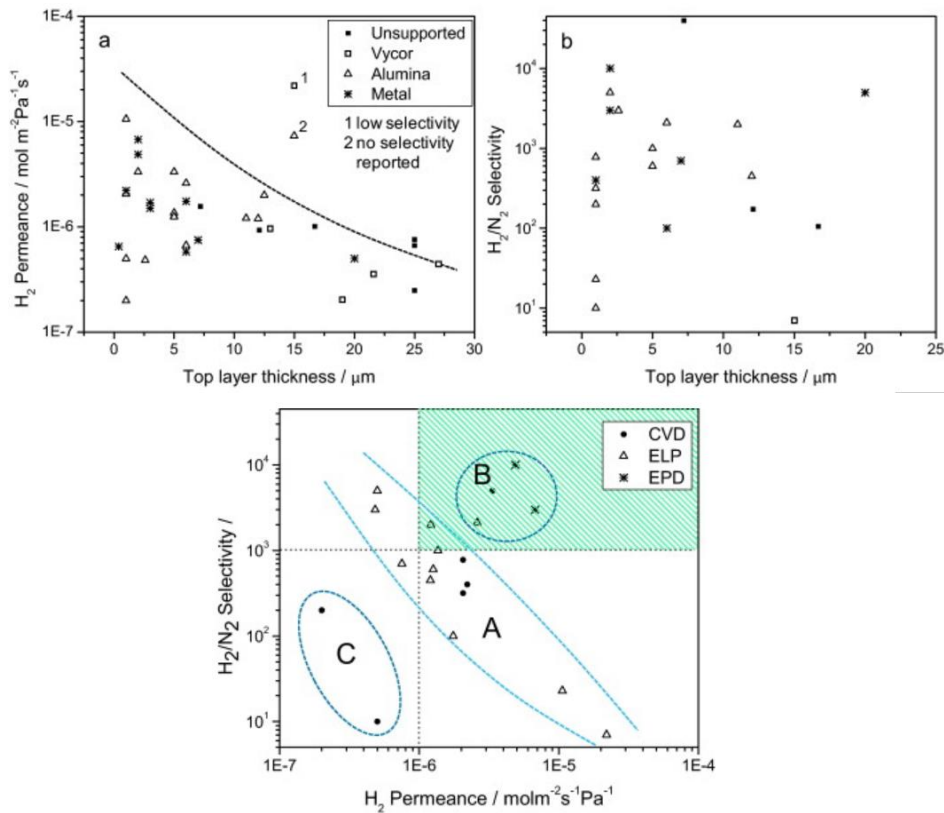


Figura 20. Permeabilidad (a) y selectividad (b) de las membranas Pd soportados sobre diferentes materiales, respecto al espesor de la capa superficial, y respecto al método de fabricación (debajo). Fuente: [26]

En cuanto al método de preparación, las membranas preparadas mediante EPD¹⁰ y CVD¹¹ son generalmente más finas que las preparadas mediante ELP¹², siendo las primeras las más selectivas (zona B Figura 20).

Las membranas de Pd como aplicaciones comerciales se han estudiado durante más de 50 años (en el ciclo combustible de reactores nucleares), siendo consideradas aun como las mejores membranas en términos de permeabilidad y selectividad al hidrógeno [112]. La tecnología de MR aplicada ESR, y más especialmente, las membranas de Pd, se considera relativamente nueva, pero también ha sido reportada en varios artículos científicos y referencias literarias [6], [103], [111], [113]–[117] y, en todos ellos se resaltan los beneficios debido a la producción de hidrógeno de alta pureza respecto a los sistemas convencionales. Dependiendo del tipo de membrana, los MR pueden permitir la purificación total o al menos significativa de la corriente del reformado, separando el H₂ de los demás subproductos (CO, CO₂ y CH₄ principalmente).

Los problemas más críticos para las aplicaciones prácticas de las membranas de Pd en MR para la producción de hidrógeno, además del coste (alrededor de 20 €/g), son [110]:

- La **inestabilidad química** de las membranas, por su sensibilidad a la intoxicación en presencia de CO, H₂S, SO₂, azufre, arsénico, cloro, mercurio, zinc, hidrocarburos insaturados, y otros. Por ejemplo, la presencia de CO en el reformado a baja temperatura puede causar la disminución de la penetración de hidrógeno porque las moléculas de CO se adsorben sobre el Pd y desplazan al hidrógeno (adsorción competitiva). Esto puede ser relevante en las condiciones de reformado del metanol, pero no para el etanol y demás alcoholes superiores cuyo proceso de reformado ocurre temperaturas más altas. Además, los átomos de carbono pueden entrar en la retícula del Pd y provocar un fallo en la membrana al expandirla [61]. En estos casos es necesario un proceso previo de regeneración para remover los contaminantes absorbidos.
- **Fragilidad** por la distorsión en la estructura de la red debido a la transformación de fase α - β (dos fases de hidruros distintas, con diferentes redes cristalinas). Cuando la membrana se somete a estrés cíclico por adsorción y desorción de hidrógeno, el paladio se vuelve muy frágil [118].

Para mejorar la estabilidad química y física, los reactores de membrana usualmente usan aleaciones de Pd con otros metales como Ag, Ru, Rh, Pt (tierras raras) y otros como Cu Ni y Fe, soportadas por materiales porosos como SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃ y PSS.

Otra alternativa a las membranas de Pd son las membranas de cerámica (sílice), dado que su material inorgánico cumple los requisitos prácticos de estabilidad mecánica y química para la separación de gas a temperaturas elevadas en atmósferas oxidantes. Se pueden producir eficientemente mediante la aplicación de una película del material selectivo sobre un soporte poroso fino con resistencia despreciable, por lo general en forma tubular. El uso de una capa intermedia entre la capa activa y el soporte ayuda a mejorar tanto la permeancia como la selectividad, al suprimir la formación de defectos en la capa activa, que se formarían por la gran diferencia en los tamaños de las partículas entre las capas [118].

Su punto fuerte para aplicaciones industriales, sobre las membranas metálicas y especialmente sobre las membranas de Pd sobre soportes porosos, radica en su bajo costo y su mayor resistencia química

¹⁰ *Electroplating deposition*: método electroquímico en fase líquida en la que los iones metálicos positivos son transportados por la acción de un potencial eléctrico, se reducen al metal y se depositan sobre un sustrato, que también actúa como un electrodo (cátodo).

¹¹ *Chemical vapor deposition*: método para la obtención de películas delgadas sobre un sustrato por la descomposición térmica de uno o varios precursores volátiles en la superficie cercana al sustrato.

¹² *Electroless platina*: deposición de un recubrimiento metálico sobre un soporte por una reducción química controlada de iones complejos del metal, con la ayuda de un agente reductor sin la aplicación de un campo eléctrico, que es catalizada por el metal en que se deposita.

a altas temperaturas [119], [120], por lo que pueden ser usadas en reactores de membrana, obteniendo igualmente rendimientos por encima del equilibrio de las reacciones. Las membranas de sílice operan mediante un mecanismo de separación física (difusión en estado sólido) que no implica la disociación del hidrógeno en los átomos como en paladio, por lo son tolerantes a venenos tales como el azufre.

A continuación se muestra un gráfico comparativo entre las membranas de Pd y de sílice, en cuanto a su permeabilidad y temperatura de operación.

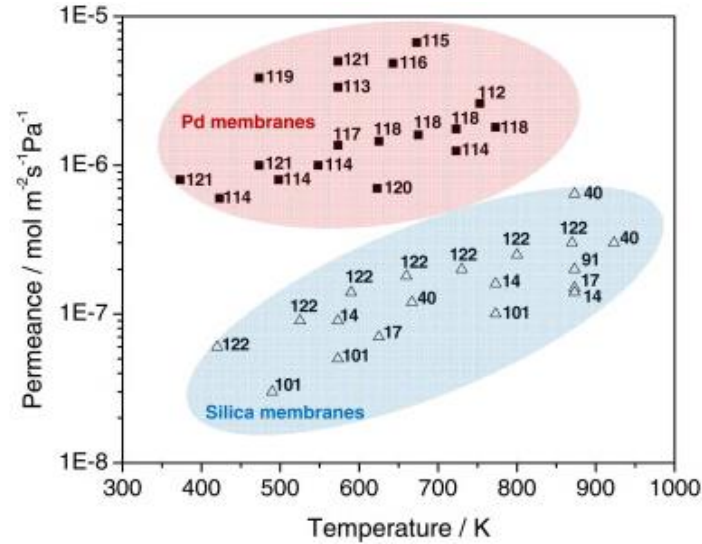


Figura 21. Permeabilidad de membranas de Pd y sílice, soportados sobre alúmina. Fuente: [118]

Como alternativa a los reactores de membrana, cuando es necesaria la purificación de la corriente de salida (en la alimentación de las PEMFC, por ejemplo) se podría recurrir a la adsorción de presión (*Pressure swing absorption* - PSA) o la oxidación preferencial del CO (COPrOx). En este contexto, la tecnología MR representa una solución avanzada en relación a los sistemas convencionales basados en los reactores en serie.

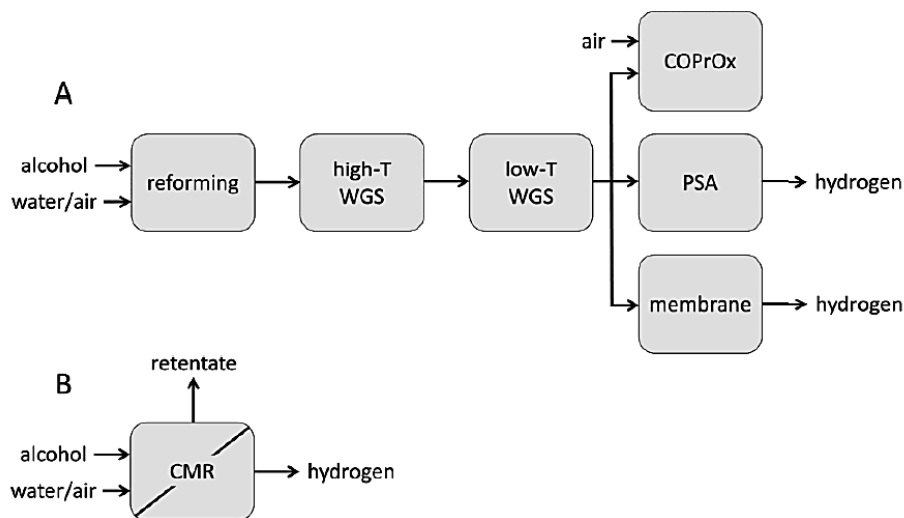


Figura 22. Esquema del reformado de alcoholes para la producción de H₂ puro usando (A) un sistema convencional de reactores en serie y (B) reactor de membrana catalítica. Fuente: [61]

CAPÍTULO III. ESTADO DEL ARTE

Reformado con vapor de agua de etanol a alta temperatura: catalizadores

En la última década se han incrementado los esfuerzos por varios grupos de investigación para encontrar y describir sistemas catalíticos eficaces para la producción de hidrógeno a través de reformado de etanol. En este apartado se hará mención a los estudios más relevantes en el área que han influenciado la metodología y el desarrollo general del presente trabajo.

Hoy en día el reformado catalítico con vapor de agua de etanol representa la vía principal para obtener hidrógeno a partir de hidrocarburos o alcoholes que han de suministrarse a una pila de combustible, por su alta eficiencia y la posibilidad de aplicar el proceso a pequeña escala. Algunos de estos estudios, que contemplan el proceso de ESR a alta temperatura ($>600^{\circ}\text{C}$) utilizando diferentes catalizadores, se han resumido en la Tabla 3. En todos ellos, la conversión del etanol es siempre total y la selectividad al metano no supera el 5%, notoriamente diferente a lo que ocurre en los estudios realizados a baja temperatura ($<500^{\circ}\text{C}$) (por ejemplo: [72], [74]). Por razones termodinámicas la concentración de CO es mayor debido a que se promueve la reacción WGS. En general, no hay diferencias significativas en el comportamiento entre los diferentes metales empleadas como fase activa, y todos ellos resultan ser muy activos, independientemente del soporte utilizado.

Tabla 3. Comparación de estudios de ESR a alta temperatura con diferentes catalizadores.

CATALIZADOR	T _R °C	EtOH/H ₂ O v/v	EtOH conv. mol%	H ₂ -out	CO ₂ -out	CO _{out}	CH ₄ -out	Otros _{out}	Ref.
Ni/La ₂ O ₃	800	1/1	100	73	7	18	1	0	[62]
Co/ZrO ₂	700	1/2	100	67	22	9	2	0	[63]
Ni/MgO	650	1/3	100	72	17	8	1	1	[121]
Rh/Al ₂ O ₃	700	1/3	100	70	9	18	5	0	[122]

Un catalizador eficaz para la producción de hidrógeno a partir de etanol y alcoholes superiores tiene que disociar el enlace C-C, mantener baja la concentración de CO y ser estable en el funcionamiento catalítico (evitar la acumulación de coque). De acuerdo a lo anterior, se sabe que los metales nobles, y, en particular, Rh y Ru, son capaces de romper con éxito el enlace C-C conduciendo a una menor deposición de coque y por lo tanto a mayor estabilidad [75], [122], [123]. De hecho, en aproximadamente el 50% de los trabajos publicados, se han utilizado catalizadores a base de Rh, resaltando éstos como los más eficaces respecto a la conversión y la selectividad del hidrógeno [74]. Casi el 30% corresponde a los catalizadores basados en Pt, cuya ventaja se asocia a la fuerte actividad de oxidación que exponen, la promoción de la reacción WGS, junto con la alta actividad y selectividad hacia la producción de H₂ [124]. La combinación de ambos metales nobles, Rh-Pd, soportados sobre CeO₂, fue estudiada por primera vez por el grupo de Idriss, demostrando un excelente comportamiento catalítico [125].

En las dos últimas décadas, muchos de estos estudios sobre el reformado con vapor de agua de alcoholes se han centrado en el uso de reactores de lecho fijo (*Fixed bed reactor - FBR*) utilizando cobre, níquel, cobalto y metales nobles (referencias de Tabla 3). Aun así, los reactores catalíticos de membrana están experimentando un creciente interés para simplificar el reformado de alcoholes debido a sus grandes bondades (ver apartado II.7) [61].

Reformado con vapor de Bioetanol

El rango de investigaciones referentes a ESR se estrecha notablemente al seleccionar aquellos estudios que utilizan como materia prima bioetanol bruto, proveniente de diferentes orígenes, con composición y/o pureza variable, de manera de valorar la incidencia de las impurezas presentes en la mezcla en el rendimiento de hidrógeno obtenido. El adjetivo bruto define un proceso incompleto de destilación/rectificación, por el cual la parte líquida del caldo de fermentación contiene parte o todos los productos de la fermentación, no sólo el etanol.

Uno de los primeros trabajos experimentales en el área fue el de Rass-Hansen et al. (2008) [24], en donde se ha reportado el comportamiento de catalizadores 10wt% Ni/MgAl₂O₄ y 2 wt% Rh/MgAl₂O₄ durante el ESR empleando tres muestras de bioetanol con diferentes fracciones de destilado. Aun cuando algunos otros investigadores previamente habían llevado a cabo experiencias similares utilizando bioetanol bruto de 1ª generación [18], [19], [97], éste fue el primero en utilizar bioetanol de 2ª generación producido en una planta piloto a partir de paja de trigo. De acuerdo a sus conclusiones, fue imposible estudiar el ESR a partir de la fracción menos purificada (5,7%v/v etanol), al tener como mayores contaminantes diferentes azúcares, éstos caramelizaban al intentar vaporizar la solución, no habiendo otra manera de eliminar estos azúcares diferente a la destilación convencional. A diferencia, las fracciones 2 (18%mol etanol) y 3 (44%mol etanol) cuyos contaminantes principales eran alcoholes superiores, fueron evaluados sobre ambos catalizadores, concluyendo que el factor más importante para la formación de carbono no es sólo la pureza del bioetanol usado sino también la temperatura de operación: las temperaturas más altas disminuyen la formación de carbono de manera significativa. Se concluye además que el uso de bioetanol no puro dará lugar a una desactivación más rápida del catalizador y que el tiempo de vida del catalizador será menor a medida que la pureza del bioetanol lo sea ($t_{\text{fracción } 2} < t_{\text{fracción } 3}$). Por lo tanto, es importante no sólo centrarse en la actividad del catalizador, sino más bien en el curso de su vida útil. Sin embargo, la actividad inicial de los catalizadores no se ve significativamente afectada, ya que las impurezas se reforman al igual que el etanol.

El grupo de Duprez ha realizado una amplia investigación sobre el uso de bioetanol bruto como materia prima que ha sido de gran importancia para una aplicación industrial rentable ([20]–[23]). Además del azufre y alcoholes superiores, el bioetanol bruto puede contener también aldehídos, aminas, ácidos y ésteres, que tienen un efecto de envenenamiento debido a la promoción de coque, siendo el éster y los alcoholes pesados las impurezas más desactivantes. De manera general, han demostrado que la desactivación del catalizador aumenta cuando la cantidad de átomos de carbono en la molécula de la impureza es mayor. El efecto fue más pronunciado con la presencia de moléculas ramificadas en comparación con las lineales.

Particularmente en las primeras investigaciones del grupo ([20], [21]) se ha reportado el efecto de las impurezas en los rendimientos catalíticos para el ESR de una mezcla modelo de bioetanol preparada agregando 1% molar de las impurezas más comunes, por separado, al etanol puro (ésteres, aldehídos, amina, ácido acético, metanol, alcoholes lineales y ramificados). La reacción fue llevada a cabo dentro de un reactor de lecho fijo ($L = 550\text{mm}$, $\varnothing_{\text{int}} = 12,5\text{mm}$) y sobre un catalizador de referencia de Rh/MgAl₂O₄, con la conversión incompleta del etanol.

Según sus resultados después de 8h de reacción, el aldehído, la amina y el metanol no tienen ningún efecto negativo sobre los rendimientos catalíticos, de hecho el rendimiento de hidrógeno se ha visto ligeramente incrementado. De manera general, la justificación de los autores a estos resultados ha sido:

- La competencia de la molécula básica de amina con las moléculas alcohólicas por los sitios ácidos del soporte del catalizador inhiben la deshidratación del etanol en estos sitios. Lo mismo ocurre con el butanal (aldehído). Esto promueve la conversión del etanol.
- La presencia de metanol no interfiere en el ESR ya que puede ser fácilmente reformado con vapor de agua en las mismas condiciones, produciendo igualmente hidrógeno.

Por el contrario, los ácidos, éster, éter y alcoholes superiores favorecen la desactivación del catalizador por la formación de coque (ácido acético < butanol < acetato de etilo). En comparación con el experimento realizado en presencia de etanol puro, la presencia de estas impurezas aumenta la cantidad de coque por un factor de 2 a 3. El razonamiento expuesto para este comportamiento ha sido:

- La absorción de las moléculas ácidas en la superficie del soporte aumenta la acidez de la misma, por lo que la presencia de ácidos, como el ácido acético, puede favorecer la formación del etileno y demás alquenos, mediante la reacción de deshidratación, favoreciendo la desactivación del catalizador por la deposición de coque.
- En el caso del éter y los alcoholes superiores, sufren deshidratación a sus correspondientes olefinas (alquenos), los que luego polimerizan para producir coque, la cantidad de coque aumenta con la cantidad de átomos de carbono en el alqueno.
- La desactivación debida al éster se asocia a la hidrólisis del acetato de etilo en los sitios ácidos del soporte, conduciendo a la presencia de ácido acético, además de la adsorción competitiva en la alúmina entre el etanol y el acetato de etilo, que inhibe la oxidación del etanol.

Los rendimientos de los productos finales (H_2 , CO , CO_2 y CH_4) disminuyeron notablemente en comparación con la prueba de referencia, mientras que los rendimientos de los productos intermedios (etileno y acetaldehído) son más altos que los obtenidos con la mezcla de etanol puro. Esto demostró que la presencia de estas impurezas afecta la cinética global de la reacción, probablemente mediante la disminución de sitios activos. Se puede inferir entonces que los productos intermedios se producen rápidamente por deshidratación o deshidrogenación de etanol sobre el catalizador, pero luego éstos se transforman más lentamente.

Con el fin de mejorar la estabilidad del catalizador se modificó el soporte agregando elementos de tierras raras en lugar de magnesio en el soporte de alúmina (Sc, Y, La, Er y Gd). Se conduce así a la disminución de los sitios ácidos fuertes y medios y a un aumento de la basicidad. En estos soportes modificados disminuye la reacción de deshidratación, que conducen a la formación de alquenos (precursores de coque) al mismo tiempo que la conversión de etanol y el rendimiento de hidrógeno se incrementan. Los mejores rendimientos catalíticos se obtuvieron con el catalizador Rh /Y-Al₂O₃. Asimismo, la fase metálica también se modificó mediante la adición de un segundo metal (Ni, Pt o Pd). El catalizador Rh-Ni/Y-Al₂O₃ conduce a la mayor producción de hidrógeno y menor deposición de carbono, mientras que el platino no presenta un efecto significativo. La mejora del rendimiento se asocia con la promoción de la reacción WGS o del reformado con vapor de agua del metano. El catalizador Rh-Ni/Y-Al₂O₃ fue probado en presencia de bioetanol bruto durante 24h y resultó ser muy estable en comparación con el catalizador de referencia Rh/MgAl₂O₄, que fue fuertemente desactivado después de 2h de funcionamiento. En [22] Se ha comprobado que la adición de Ni no sólo modifica la fase metálica, aumentando la accesibilidad del rodio y estabilizando el tamaño de sus partículas; sino que también el soporte, permitiendo la formación de fases NiAl₂O₄ y Ni disperso en la superficie de apoyo, aportando estabilidad al catalizador, y conservando las propiedades básicas del soporte.

Posteriormente, el mismo grupo de investigación reporta un estudio pionero sobre la influencia en el ESR de alcoholes superiores lineales (metanol, propan-1-ol ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$), butan-1-ol ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) y pentan-1-ol ($n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$)) y ramificados (propan-2-ol ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$), metil-2-propan-1-ol ($i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) y metil-3 butan-1-ol ($i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$)), sobre un catalizador de $\text{Rh}(1\%)/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. La reacción se llevó a cabo a 675°C , 2 bar y $19,5\text{ h}^{-1}$. Los resultados demostraron que aunque la conversión de etanol no se modifica en presencia de metanol, el rendimiento de hidrógeno se incrementa ligeramente, debido en parte a la reacción de reformado con vapor de metanol. Por el contrario, en presencia de alcoholes superiores lineales o ramificados, con más de tres átomos de carbono, el catalizador se desactiva fuertemente, lo que lleva a una disminución en la conversión de etanol y en el rendimiento de hidrógeno. De hecho, la desactivación se incrementa a medida que la cantidad de átomos de carbono en la molécula es mayor y este efecto es aún más pronunciado en presencia de alcoholes ramificados en comparación con los lineales. Lo que ocurre principalmente es que estos alcoholes superiores se deshidratan a la olefina correspondiente, y ésta a continuación, se polimeriza para producir coque. Aun así, para las moléculas lineales el rendimiento de H_2 y CO_2 es más alto que los esperados para la descomposición térmica (sin catalizador) en las mismas condiciones, lo que confirma que el catalizador no está completamente desactivado.

Esta extensa investigación ha servido de base para los subsiguientes estudios de ESR usando bioetanol bruto, evidenciando el mecanismo de respuesta de los diferentes tipos de impurezas ante el ESR y revelando el valioso esfuerzo necesario en la mejora de la formulación del catalizador con el fin de aumentar la resistencia a la deposición de coque.

En el trabajo de Dan et al., (2015) [92], basado en la obtención de hidrógeno mediante ESR de bioetanol producido a partir de residuos de madera de abeto, se han probado dos composiciones de bioetanol bruto obtenidos a partir de dos métodos diferenciados, sobre catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, usando un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable. Se ha comprobado que es posible el reformado del bioetanol bruto (mayoritariamente etanol y ácido acético), con una velocidad de alimentación que asegura una relación óptima entre la conversión y la desactivación del catalizador de $0,8\text{ ml/min}$ bioetanol.

Los productos gaseosos obtenidos en la reacción de ESR para los tres catalizadores fueron: H_2 , CH_4 , CO y CO_2 , con H_2 como producto principal en todos los casos. No se observó ninguna concentración significativa de otro producto gaseoso. En la fase líquida recogida se identificó etanol sin reaccionar y ácido acético en cantidades más o menos importantes, dependiendo de la temperatura de reacción específica, y también bajas concentraciones de acetaldehído y acetona. El resto de los componentes del bioetanol bruto no se recuperaron en la salida del reactor. Esto puede ser debido a su reforma junto con el etanol y ácido acético.

La adición de promotores de oxidación al soporte (La_2O_3 y CeO_2) mejora la conversión del etanol (cercana al 90%), pero no tiene efecto significativo sobre el ácido acético existente en la muestra, a 250°C (conversión por debajo de 30% para todos los catalizadores), mientras que a 350°C tanto el etanol como el ácido acético presentan conversión máxima (cercana al 100%), sobretodo sobre el catalizador de $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde se obtiene la mejor producción de hidrógeno (64,5% del total de gases) debido a una mejora en la conversión del etanol y en la selectividad para la formación de hidrógeno. A 350°C los catalizadores promovidos por óxidos de tierras raras permanecen estables durante 4 horas antes de su desactivación, mientras que el $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se desactiva debido a la deposición de carbono gráfico. La adición de tierras raras al soporte disminuye la acidez de la superficie, lo que inhibe algunas reacciones secundarias y favorecer las reacciones de reformado.

Recientemente otro grupo de investigación (Rossetti et al., 2015) [15] ha analizado el efecto de la pureza del bioetanol probando experimentalmente dos soluciones diferentes, con concentración de etanol de 50 y 90 %vol respectivamente (correspondientes a diferentes etapas de purificación) suministradas por Biochemtex (grupo Mossi Ghisolfi); y comparándolas con el ESR de una solución de etanol absoluto (Aldrich, 99,9% en volumen). Se utilizó un reactor multitubular relleno con catalizador 10 wt% Ni/ZrO₂ + 9 wt% CaO, seguido de varios reactores en serie para el reformado y la purificación del hidrógeno, conectado finalmente a una pila de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC). Las pruebas se llevaron a cabo a presión atmosférica y temperatura variable (300 a 750 ° C), con una relación agua : etanol de 3:1 mol/mol.

A 600°C el comportamiento catalítico fue siempre satisfactorio: conversión completa del etanol y bioetanol, con H₂, CO y CO₂ como únicos productos, y un rendimiento sobre 1,30 mol H₂/min/kg_{cat}. A 500 °C se ha conseguido una conversión completa de todas las muestras con un catalizador activo y estable: rendimiento de 1,13 mol H₂/min/kg_{cat} para la mezcla con etanol al 90%, 1,08 para el de 50% y 1,11 para la mezcla con etanol puro y agua. A 400 °C la conversión del etanol se mantiene aunque el rendimiento disminuye debido al aumento de la concentración de metano no reformado. A 300 °C la conversión de etanol fue muy baja (de 22 a 34%) por lo que el producto principal fue acetaldehído. Se concluye que es posible usar bioetanol a diferentes grados de pureza para producir H₂ a partir del ESR sin afectar significativamente el rendimiento catalítico del proceso, sobre un catalizador seleccionado adecuadamente y a una temperatura superior 600°C, e incluso a 500°C (con una menor productividad de hidrógeno debido a la reforma incompleta de metano).

En cuanto a la unidad de reformado utilizada, quizás uno de los antecedentes con mayor semejanza con el presente trabajo es el estudio presentado por Seelam et al., (2012) [25] en donde se analiza el potencial de un reactor de membrana de Pd/PSS para el ESR de una mezcla preparada experimentalmente de bioetanol con una relación molar de etanol : agua : ácido acético : glicerol igual a 1 : 13 : 0,18 : 0,04, que buscaba asemejar la composición del etanol bruto a partir de residuos de la industria del queso. La reacción fue llevada a cabo a 400 °C y en un rango de presiones entre 8 y 12 bar, sobre catalizadores comerciales tanto de Ni/ZrO₂ como Co/Al₂O₃.

De acuerdo a sus deducciones, la presencia de ácido acético y glicerol afecta ligera pero negativamente el sistema de reacción, debido a que se promueve aún más la formación de coque, disminuyendo el área efectiva del catalizador y de la membrana permeable al H₂. Este efecto fue más pronunciado sobre el catalizador de Ni, vinculado probablemente a que el soporte de ZrO₂ no es particularmente activo en el ESR en comparación con la alúmina. En cuanto a los parámetros de reacción, el porcentaje de conversión de etanol aumentan con la presión, debido a que al promover el permeado del hidrógeno a través de la membrana, se traslada el equilibrio de las reacciones de reformado hacia los productos, aun cuando termodinámicamente a mayor presión el equilibrio debe desplazarse hacia el lado de la ecuación con menos moles, es decir, hacia los reactivos, suponiendo un efecto perjudicial en la conversión del etanol. En este caso, este último efecto fue menos significativo. Como se mencionó anteriormente, presiones de reacción más altas implican una mayor fuerza de conducción del hidrógeno a través de la membrana, por lo cual el factor de recuperación de hidrógeno aumenta con la presión de reacción. En cuanto al catalizador, el Co/Al₂O₃ resultó ser menos activo en la conversión de etanol en comparación con el de níquel (82% vs 87%, a 12bar), pero más selectivo para la producción de hidrógeno y su purificación (95% vs 85% de pureza, a 12bar), ya que al ser el Co menos activo en la reacción de deshidrogenación de etanol a acetaldehído (que cuando descompone da lugar a la formación de metano) favorece indirectamente mayor producción de hidrógeno en lugar de metano.

Diferentes tipos de membranas para la separación selectiva del hidrógeno

Las membranas permeables y selectivas al hidrógeno se encuentran entre las membranas inorgánicas más importantes en el campo de separación de gases, debido a la importancia del hidrógeno como materia prima industrial para la producción de combustibles y muchos productos químicos, y más desde su uso en las pilas de combustible [39]. El desarrollo de diferentes tipos de membranas para la separación de hidrógeno ha conducido a numerosos estudios sobre reactor de membrana (MR). La mayoría de estos estudios se centran en la demostración de la mejora en los rendimientos de obtención de hidrógeno mediante el desplazamiento de las condiciones de equilibrio de las reacciones de reformado (por la eliminación preferencial de este producto) o en la modelización del MR para predecir el rendimiento. Como ejemplo, el grupo de Oyama [120] ha desarrollado modelos matemáticos unidimensionales y bidimensionales que describen la mejora en el rendimiento de los MR respecto a los reactores de lecho fijo.

Las membranas de paladio para la separación de hidrógeno y para los reactores de membrana en la producción de hidrógeno han sido analizadas ampliamente desde los primeros trabajos de Gryaznov [126], y han sido objeto de varias revisiones [26], [37], [110]. En todos los trabajos se resalta en primer lugar su alta permeabilidad y selectividad al hidrógeno, así como su resistencia mecánica, tanto en su formato denso como en las membranas finas. Uemiya et al. [127] ha sido uno de los pioneros en investigar la permeabilidad y la selectividad de hidrógeno de una membrana de una capa fina de Pd-Ag apoyada en alúmina porosa. La membrana mostró un rendimiento muy superior a las membranas de paladio comerciales, debido al pequeño espesor de la capa. La selectividad de hidrógeno fue de 100%. Sin embargo, también muestran varias desventajas: el metal es caro y no puede ser fabricado a gran escala; son susceptibles al envenenamiento por azufre (normalmente presente en las materias primas derivadas del gas natural o carbón).

Las membranas a base de sílice superan estas limitaciones, por su puesto su costo comparativamente inferior respecto a las de Pd. El grupo de Oyama [118] ha hecho una revisión de diferentes trabajos referentes a las membranas de cerámica preparadas mediante deposición química de vapor y han informado la mejora en la permselectividad, en la estabilidad hidrotérmica y química de estas membranas cerámicas, alcanzando valores del mismo orden de magnitud a los obtenidos con membranas de Pd con la ventaja de la operación a temperaturas más elevadas de forma estable.

Trabajos anteriores en el mismo dispositivo

A la fecha, ya han sido varios los trabajos experimentales desarrollados en la unidad de reformado que será utilizada (detalles ver apartado IV.1 Disposición general de la unidad de reformado). Entre ellos, López et al., (2012) [90] fueron los primeros en probar la unidad para la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol sintético, usando el catalizador de Pd-Rh/CeO₂ sobre monolitos de corderita, en serie con el reactor de membrana de Pd-Ag/PSS, buscando obtener hidrógeno puro adecuado para alimentar una pila de combustible tipo PEM. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios: corrientes de hidrógeno puro de hasta 110 mL_N/min, rendimientos de reacción de 3,1 mol de hidrógeno generados por mol etanol presente en la alimentación y rendimientos totales de 1,4 mol de hidrógeno permeado por mol de etanol en la alimentación, alcanzando valores de recuperación máxima de 70%.

En su estudio se ha analizado la influencia de diferentes parámetros de funcionamiento en el rendimiento del dispositivo, tales como la temperatura, la presión de reacción, la carga y la

composición de la alimentación. De acuerdo a sus resultados, a una temperatura de 650 °C, presiones altas de entre 9 y 11 bar y contenido de agua en la alimentación ligeramente superior al valor estequiométrico se revela un funcionamiento óptimo de la unidad; confirmando además que mezclas con relación S/C por debajo del valor estequiométrico no son recomendables para evitar la formación temprana de coque sobre el catalizador y su desactivación. Además se ha comprobado que aunque la velocidad de flujo de entrada influye proporcionalmente en la tasa de producción de hidrógeno, no es así en la cantidad de hidrógeno permeado, ya que ésta depende del área de la membrana, por lo que a $V_{in} \geq 0,2 \text{ ml}_{LIQ} / (\text{min} \cdot g_{cat})$ la recuperación y la eficiencia global del sistema decaen. Estos parámetros han sido determinantes para concretar los casos de experimentación que se desarrollarían en el presente trabajo (Tabla 5).

Posteriormente, Koch et al., (2013), [50] han experimentado con la misma unidad de reformado, esta vez con el fin de caracterizar su comportamiento dinámico y gestionar su integración con una pila de combustible tipo PEM, mediante el diseño de un esquema de control del sistema combinado que adapte la actividad del reformado a la demanda dinámica de la pila. Durante este estudio se ha mantenido la relación S/C constante e igual a 1,6 mientras que el rendimiento de hidrógeno ha sido controlado actuando sobre el caudal de combustible de entrada y la presión del gas reformado. El output principal de la investigación fue la aplicación de un control adaptativo predictivo a tiempo real para tener en cuenta su comportamiento no lineal, a fin de reducir el tiempo de respuesta del reformador respecto a los cambios en la demanda de las pilas de combustible, logrando una reducción por un factor de 7 del tiempo de respuesta. La magnitud de reducción alcanzada permitiría prescindir de costosos buffers de hidrógeno entre el reformador y la FC. Durante la investigación se ha corroborado asimismo que a medida que el flujo de entrada de combustible es mayor, la eficacia de separación de la membrana disminuye, ya que flujo de gas pasa demasiado rápido para que la membrana pueda separar el hidrógeno de forma adecuada, debido a la limitación física de la superficie de la membrana. Es por ello que para la presente investigación se ha fijado un valor de entrada de 100 $\mu\text{l}/\text{min}$.

Los datos experimentales de los dos estudios anteriores fueron aprovechados por Hedayati et al., (2015) [3] para realizar un análisis del potencial de trabajo útil o exergía¹³ del proceso de ESR en la unidad, que a su vez figuraba como el primer análisis de exergía realizado para ESR en un reformador de combustible equipado con un reactor de membrana. Ha sido considerada tanto la exergía química como física de las especies químicas involucradas, junto con cálculos termodinámicos. Sus resultados han servido para comprender el comportamiento termodinámico de la unidad sobre el rendimiento del sistema, así como para definir las condiciones operativas más favorables en términos de eficiencia del proceso y el uso de energía. El sistema ha sido estudiado bajo diferentes condiciones de operación en términos de temperatura (873-923 K) y presión (4-12 bar), utilizando una mezcla agua-etanol 50-50% v/v (S/C =1,6). Bajo estas hipótesis, se ha demostrado que los mejores resultados respecto a la eficiencia de la exergía corresponden a las velocidades de flujo y presiones altas, atribuido principalmente a la mayor penetración de hidrógeno a través de la membrana. En contraste, las fuentes principales de destrucción de la exergía corresponden a las reacciones químicas que intervienen en el proceso de reformado y las pérdidas de calor en las paredes del módulo del reactor.

¹³ La exergía es una propiedad termodinámica que permite determinar el potencial de trabajo útil de una determinada cantidad de energía que se puede alcanzar por la interacción espontánea entre un sistema y su entorno. Informa de la utilidad potencial del sistema como fuente de trabajo. Al ser una propiedad termodinámica, solo depende de los estados inicial y final del proceso.

Durante el desarrollo de esta investigación se ha hecho una modificación de la unidad de reformado-membrana: los paneles catalíticos que habían estado colocados en serie en las experiencias anteriores, fueron triturado en piezas pequeñas y distribuidas alrededor de los 4 tubos de membrana. Con este cambio, el reactor pasa de ser un reactor de membrana por etapas a integrar ambas etapas de reacción-separación en un único paso (para una mejor descripción ver apartado IV.1). Esta configuración se mantiene actualmente y es la que se utilizará en el desarrollo de la presente investigación.

En cuanto a temperatura de operación, este estudio y los dos anteriores mencionados, han permitido definir que la producción de hidrógeno en el sistema se potencia con un aumento de temperatura, y a bajas velocidades de entrada del combustible la temperatura es la fuerza impulsora del permeado del hidrógeno en la membrana, por lo que a una velocidad de $100 \mu\text{l}/\text{min}$ de entrada de combustible, la condición óptima en la unidad de reformado utilizada sería a 650°C , que es el máximo valor posible por el sistema. Se debe mencionar que, debido a las características del MR, la temperatura de funcionamiento en este trabajo (650°C) es menor que la reportada en la literatura para el catalizador de Pd-Rh/CeO₂ (sin membrana) para producir la cantidad máxima de hidrógeno (750°C) [128].

CAPÍTULO IV. CASO DE ESTUDIO

IV.1. Disposición general de la unidad de reformado

Una representación del montaje de la unidad de reformado usada en la experimentación se muestra en la Figura 24 y Figura 25. Este consiste esencialmente en un depósito de combustible, una bomba de líquido (Knauer Smartline HPLC), un reactor de membrana catalítico de acero inoxidable (Reb Research & Consulting), un transductor de presión y un condensador. Todo el sistema se dispone de tal forma que constituya una unidad portátil y compacta (35 cm × 60 cm × 40 cm). La unidad principal es el reactor tubular catalítico de membrana, para la producción y separación simultánea de H₂ puro.

Dentro del reactor, \varnothing_{ext} 1 in. y longitud igual a 10 in., se disponen actualmente cinco monolitos catalíticos de corderita (400 cpsi) troceados, que contienen el catalizador de Pd-Rh soportado sobre óxido de cerio (de ahora en adelante será mencionado como Pd-Rh/CeO₂).

Este catalizador triturado se encuentra a lo largo de toda la longitud del reactor, rodeando las membranas, que consisten en cuatro tubos ciegos de membrana selectivas al hidrógeno (Reb Research & Consulting), cada una de longitud igual a 3 in. y diámetro 1/8 in., con la función de separar el hidrógeno de los gases producidos. Las membranas consisten en una capa de 30 μm de Pd-Ag apoyada sobre 43 μm de acero inoxidable poroso (*porous stainless steel – PSS*) con una superficie total activa de 30,4 cm².

Teóricamente por el tipo de membrana (Pd-Ag/PSS), la corriente de hidrógeno de salida debe ser más de 99,999% pura. Sin embargo se ha podido comprobar que la membrana presente en la unidad ha sufrido un desgaste que origina que no sea únicamente selectiva al H₂. Para evaluar la influencia de la selectividad a otros compuestos, se propone en la metodología una evaluación de la selectividad real y su influencia en los resultados de la experimentación.

Dentro del sistema se incluyen termopares adicionales en diferentes lugares para el control de los gradientes de temperatura y el aislamiento (no relevantes en este trabajo). En aras de la simplicidad, sólo se dispone un calentador eléctrico que proporciona el calor de evaporación de los reactivos, el calor de la reacción y el de separación. Por lo tanto, todos estos procesos funcionarán a la misma temperatura. La temperatura máxima permisible del sistema es de 650°C.

Para lograr el aislamiento térmico adecuado, el reactor de membrana está rodeado de una capa de lana de vidrio, seguida de la resistencia para el calentamiento, un soporte de acero inoxidable y un aislamiento cerámico y finalmente fue dispuesto dentro de una carcasa adecuada.

IV.1.1 Preparación del catalizador

El catalizador fue preparado durante la experimentación de López et al., 2012 [90] y ha sido usado desde entonces en los siguientes trabajos con la misma unidad de reformado. Los detalles de la preparación se pueden conseguir en el anterior estudio referenciado.

Básicamente, el catalizador consta de 5 monolitos de cordierita de forma cilíndrica ($\varnothing = 2\text{cm}$, $L = 2\text{cm}$) de 400 cpsi (*cells per square inch*) que conforman el apoyo de las paredes catalíticas del dispositivo, dopadas con óxido de cerio y paladio-rodio como metal activo. Se ha seleccionado una composición de 0,5% de Pd y 0,5% Rh sobre polvo de CeO₂. Los cinco monolitos preparados representan 1,3 g de CeO₂ en total, con las cantidades ya especificadas de Rh y Pd.

Durante la investigación de Hedayati et al. (2015), la configuración interna del reformador fue modificada, pasando de ser un reactor de membranas por etapas (Figura 23A), donde los monolitos estaban dispuestos en serie uno con otros y a su vez en serie con las membranas, a un reactor de membranas catalítico integrado (B), donde las etapas de reacción-separación ocurren en un mismo paso. El funcionamiento de este tipo de reactores se ha descrito previamente en el apartado II.7.

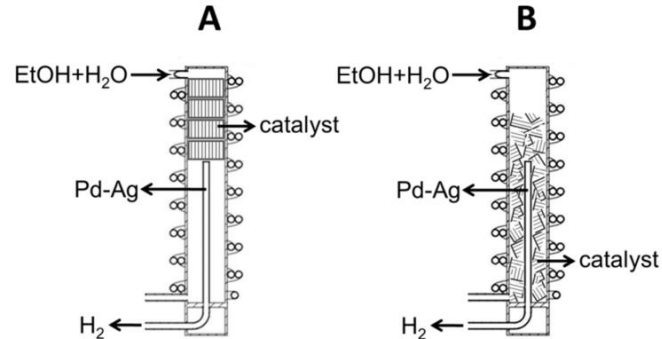


Figura 23. Esquema de tipos de reactores de membrana A) Reactor de membranas por etapas y B) Reactor de membrana catalítico (CMR). Fuente: [129]

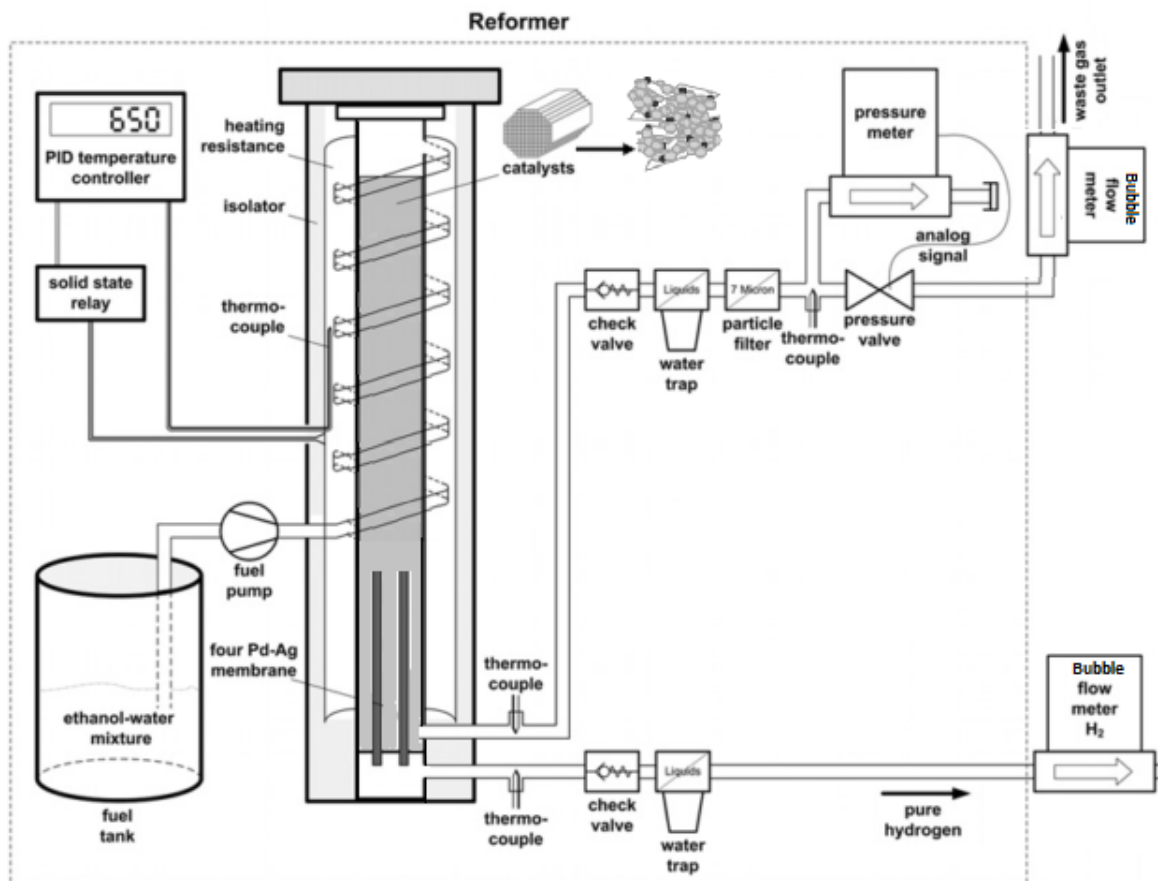


Figura 24. Esquema del sistema de reformado. Fuente: modificado a partir de [50].



48

IV.1.2 Etapas de operación

La mezcla de alimentación líquida se bombea hacia el núcleo reformador, que se mantiene a una temperatura constante mediante una resistencia eléctrica. La temperatura se mide con un termopar tipo K en contacto con la pared del reactor y es controlado por un controlador electrónico PID (Fuji PXR4) así como un relé de estado sólido. El combustible de etanol-agua primero se evapora y entra en la zona catalítica donde se reforma a una mezcla de hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono. El gas reformado entra en contacto inmediatamente con las membranas, donde cuatro tubos ciegos de membrana Pd-Ag separan parte del hidrógeno del resto del gas reformado (idealmente sólo hidrógeno). Después de la separación, el gas residual y la corriente purificada de hidrógeno dejan el núcleo reformador en diferentes conductos y pasan a través de condensadores. El gas residual pasa además por un filtro de partículas, mientras que la corriente de hidrógeno está libre de partículas ya que se ha filtrado por la membrana metálica.

El proceso de separación de las membranas es impulsado por un gradiente de presión. Para ello, la presión de la salida de gas residual es ajustada automáticamente y controlada mediante un regulador *backpressure* (Swagelok), que consiste en un medidor de presión con una válvula separada (Bronkhorst EL-Press P-702CV). De ahora en adelante, para referirnos a esta presión se usará el término presión de gas residual o presión de la reacción. La presión en el lado del hidrógeno permeado se mantiene a presión atmosférica durante todos los escenarios de experimentación. Se opta por la operación sin gas de barrido, por lo tanto, se consigue hidrógeno puro idealmente en la corriente de permeado para poder alimentar una pila de combustible.

Después del reformado, el caudal de las diferentes corrientes de salida se mide con un caudalímetro de burbuja y sus composiciones son monitoreadas on-line mediante un cromatógrafo de gases (micro-GC Agilent 3000A) equipado con columnas PLOT U, 5 Å Molsieve y Stabilwax y detectores TCD. Las corrientes analizadas han sido:

- Gas reformado a presión atmosférica, sin membrana
- Gas reformado a presión (6-10 bar), sin membrana
- Gas del lado retenido de la membrana
- Gas permeado por la membrana

Mediante la medición en condiciones de estado estacionario y en un periodo preciso de tiempo, tanto de la composición y del caudal de las corrientes gaseosa, se verifica el cierre correcto del balance de masas, suponiendo la salida en condiciones de gases ideales.

IV.1.3 Justificación / beneficios de la unidad utilizada

Con el objetivo de simplificar el montaje experimental, los procesos de generación de hidrógeno y purificación se llevaron a cabo en un mismo módulo de reacción/separación. De esta manera, el módulo tiene varios puntos a favor: (i) es necesario una sola unidad calefactora para la reacción y las etapas de separación de membrana, por lo que el proceso se da a la misma temperatura (ii) el volumen de la unidad generadora de hidrógeno se reduce significativamente y (iii) la bomba de líquido sirve tanto para el suministro de la alimentación como para suministrar la presión operación requerida. Además de lo anterior, se pueden agregar todas las ventajas antes mencionadas en el apartado II.7 para los reactores catalíticos de membrana.

IV.2. Balance de materia y energía del sistema

El reformador consta de dos partes que consumen energía: la bomba para impulsar la mezcla al sistema y presurizar, y el reactor en sí, por la energía térmica necesaria para evaporar los reactivos y llevar a cabo el reformado y la separación. El condensador se puede considerar un elemento de energía neutra, ya que utiliza trampas físicas como mecanismo de condensación para el agua. Asimismo, los tubos de membrana metálica dentro del MR para la separación de hidrógeno actúan mediante un mecanismo físico: la eficiencia de separación de hidrógeno depende de su presión parcial en el interior del reactor y fuera de la membrana (ley de Sieverts), por lo que cuanto mayor sea la diferencia de las presiones parciales más alta es la cantidad de hidrógeno que atraviesa la membrana. Las membranas en sí mismas no se consideran un elemento que requiere energía, ya que la presión necesaria es suministrada por la bomba.

De acuerdo a la Figura 26, la mezcla líquida de etanol-agua entrará al reformador en condiciones ambientales (presión 1bar, temperatura $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), al igual que lo hacen a la salida el hidrógeno puro (gaseoso), los gases retenidos y el agua condensada (estado líquido). W_{el} es la energía eléctrica necesaria para el funcionamiento de la bomba y la banda de calentamiento utilizada para vaporizar los reactivos y calentar el MR. Q_{air} representa el calor liberado a la atmósfera por los gases calientes que salen del reactor, incluyendo el hidrógeno puro y los gases retenidos por la membrana, así como el vapor de agua (agua sin reaccionar) de los gases residuales. Estos gases se enfrían desde la temperatura del reactor hasta la temperatura ambiente con la condensación inevitable del agua.

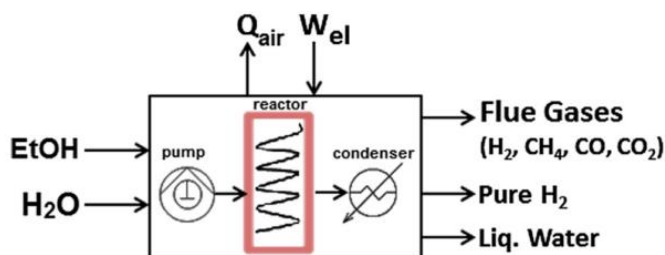


Figura 26. Balance de materia y energía en el sistema de reformado. Fuente [3]

La Figura 27 se muestra en resumen los resultados de un estudio hecho en la misma unidad de reformado [3] donde se ha demostrado que la mayor entrada de energía corresponde a la energía eléctrica, mientras que las mayores pérdidas corresponden a las transformaciones químicas, la pérdida de calor principalmente de las paredes del módulo del reactor, y el calor liberado al medio ambiente por los productos gaseosos y el agua condensada.

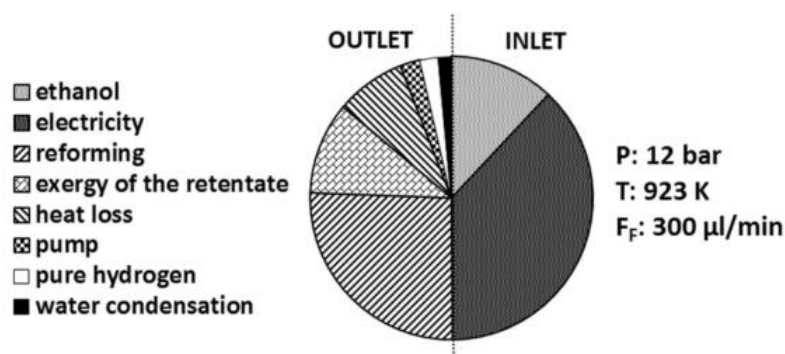


Figura 27. Entradas y salidas de exergía en la unidad de reformado (12bar, 923K, 300 $\mu\text{l/min}$). Fuente: [3]

Aun cuando durante el presente trabajo no se incluye el objetivo de comprobar el balance energético, se asume que la relación presentada en la Figura 27 se mantiene para esta investigación, tratándose de la misma unidad de reformado.

En cuanto al balance de materia, se sabe que el etanol se reformará para formar diferentes compuestos carbonosos, más hidrógeno. A partir de los resultados de la caracterización mediante el análisis cromatográfico de las corrientes de salida gaseosas, se permitirá comprobar el cierre del sistema, al comparar la entrada y la salida de etanol, así como los demás compuestos carbonosos. En las condiciones de operación que se presentan, el etanol debe reformarse al 100%, por lo que no debe encontrarse traza alguna a la salida del reformador. Entonces, la diferencia entre los moles de C a la entrada vs los moles de C a la salida será aquella fracción que se está depositando sobre el catalizador (si la hubiere). Este balance de masas fue comprobado únicamente a estado de equilibrio, ya que durante la experiencia no se plantean pruebas dinámicas.

El volumen de agua condensada, aun cuando no fue medida directamente en cada experimentación, se calculó utilizando el balance de masa de hidrógeno, asumiendo la conversión completa del etanol. La composición de la corriente condensada no fue determinada analíticamente en cada caso. Estos supuestos son consistentes con los resultados experimentales.

IV.3. Caracterización del bioetanol comercial

El Bioetanol utilizado en la experimentación es llamado “*Alcool éthylique brut déshydraté d'origine agricole*” y corresponde a bioetanol bruto deshidratado, fabricado por la compañía marselesa Deulep, una S.A., filial del grupo francés Cristal Unión, el cual es un grupo cooperativo agroindustrial entre los principales productores europeos de azúcar y alcohol. Fue fabricado específicamente en la fábrica de Saint-Gilles, provincia de Gard, al sudeste de Francia.

Este alcohol es obtenido mediante fermentación, destilación simple (para eliminar azúcares y demás impurezas no volátiles) y deshidratación (sin rectificación) a partir de productos agrícolas y es principalmente utilizado como carburante, a ser mezclado con la gasolina, por su contenido en impurezas (75 a 94% vol de alcohol puro y < 0,1% de agua).

El etanol sintético utilizado en cambio, es alcohol etílico para síntesis, con una pureza mayor del 99,9 %, siendo el resto agua y un contenido de impurezas menor a 5ppm.

El contenido de impurezas es significativamente mayor en el bioetanol, por lo cual su influencia en los resultados comparativos será representativa. Aun así, no se conoce su composición exacta ya que, al tratarse de un bioetanol destinado a la quema en motores de combustión, su proceso productivo no es estrictamente controlado y la ficha técnica no es suministrada por el proveedor.

CAPÍTULO V. METODOLOGÍA

V.1. Parámetros de operación de las pruebas de actividad catalítica

El reformado de etanol fue llevado a cabo en un reactor de membranas ($L = 10$ in. $\varnothing_{\text{ext}} = 1$ in.). Sobre un catalizador de Pd-Rh/CeO₂ (1,3 g). Antes de comenzar con la experimentación, el catalizador fue sometido a regeneración (reducción) mediante un flujo de 10% H₂ / N₂ durante 1h a 350 °C. Luego se purgó el reactor haciendo pasar una corriente de N₂ puro (gas inerte para la reacción) a la misma temperatura durante 1h para expulsar el hidrógeno. No se ha utilizado oxígeno para regenerar el catalizador y eliminar los depósitos de coque sobre la superficie de la membrana debido a que, primero, se requiere una temperatura mayor (~600°C) y, en segundo lugar, para evitar la formación de óxidos de paladio, que podría dañar la capa de Pd de las membranas y su desempeño.

Las mezclas que han sido preparadas y estudiadas son las siguientes:

Tabla 4. Identificación de las mezclas de alimentación usadas

MUESTRA	BIOETOH / ETOH	RELACIÓN MOLAR S/C
EtOH ₍₀₎	EtOH	3,0 : 1,0
BioE ₍₁₎	BioEtOH	3,0 : 1,0
BioE ₍₂₎	BioEtOH	2,0 : 1,0
BioE ₍₃₎	BioEtOH	1,6 : 1,0

La primera es una mezcla de etanol puro y agua, que servirá como mezcla patrón para comparar el comportamiento del reactor sin la presencia de impurezas propias del bioetanol comercial. Las tres mezclas restantes contienen el bioetanol comercial mezclado con agua a diferentes proporciones, a modo de identificar la influencia de la relación molar en la mezcla de entrada en el desempeño del reactor de membrana.

Las variables que han sido consideradas para evaluar el reformado de bioetanol han sido:

- Composición de la mezcla combustible (relación *steam-to-carbon*, S/C)
- Presión de la reacción (que coincide con la presión del gas residual - P)

Tanto la temperatura como la velocidad de flujo de combustible permanecieron invariables (650°C y 0,1 µl/min, respectivamente). Para cada una de las muestras de bioetanol, la presión en el lado retenido de la membrana ha sido variada entre 6 y 10 bar, mientras que del lado permeado la presión siempre se mantuvo constante e igual a 1 bar durante toda la campaña experimental. No se ha utilizado gas de barrido (sweep gas) en el MR en el lado permeado. El resumen de las condiciones de experimentación se muestra en la Tabla 5.

La materia prima para formar la mezcla de alimentación fue en primera instancia etanol puro y posteriormente bioetanol comercial bruto. En todos los casos, previo al comienzo del reformado, la mezcla tuvo que ser sometida a agitación magnética durante 1h para promover la salida de burbujas de aire contenidas en el líquido de mezcla.

Tabla 5. Resumen de las condiciones operacionales de experimentación

ESC.	MUESTRA	S/C	P. RETENIDO (bar)	P. PERMEADO (bar)	T (°C)	Q_{MEZCLA}^{IN} (nominal) (ml.min ⁻¹)	EtOH ⁱⁿ (teórico) (ml.h ⁻¹)
1	EtOH ₍₀₎	3	6	1	650	0,100	2,10
2			8				
3			10				
4	BioE ₍₁₎	3	6	1	650	0,100	2,10
5			8				
6			10				
7	BioE ₍₂₎	2	6	1	650	0,100	2,69
8			8				
9			10				
10	BioE ₍₃₎	1,6	6	1	650	0,100	3,02
11			8				
12			10				

Para asegurar el equilibrio de la reacción de reformado sobre el catalizador, previo al permeado del hidrógeno, en la primera prueba que se realizó para cada una de los escenarios planteados (ver Tabla 5) la salida de las membranas se mantuvo cerrada, de manera de representar el funcionamiento de un reactor de lecho fijo convencional, es decir sin separación. Se mantuvo las condiciones de la reacción por aproximadamente 1h (tiempo variable de acuerdo al escenario de experimentación) hasta comprobar con el GC que las proporciones de los gases de salida se mantenían constantes (al menos tres puntos con una diferencia despreciable menor a 0,1%). Al llegar a este punto, se procedió a abrir la salida de las membranas, de manera de permitir el paso de gas permeado.

Los gases de reacción del lado retenido de la membrana fueron pasados a través de un condensador para recoger el agua y otros compuestos orgánicos condensables de los productos. El flujo de gases no condensables fue analizado *on-line* usando un cromatógrafo de gases y un caudalímetro de burbuja. La corriente permeada también fue analizada mediante el cromatógrafo de gases, separadamente. Estos análisis permitieron determinar cada 5 minutos la composición exacta del gas producto. Cada resultado experimental representa un valor medio tomado, por lo menos, dentro de tres ciclos de mediciones con el GC, después de haber alcanzado el estado estacionario.

Las condiciones experimentales, especialmente la temperatura y la velocidad espacial en peso (WHSV), que corresponde con la relación entre el caudal de etanol (g por hora de entrada) y la masa del catalizador (en g), fueron escogidos con el fin de obtener el mayor porcentaje de conversión de etanol y evitar la desactivación del catalizador en el comienzo de la reacción por la formación de coque (no se evalúa en esta experiencia la desactivación del catalizador en función del tiempo). Para evitar la deposición de carbono de manera más eficiente, la temperatura ideal podría ser mayor a 650 °C, pero las condiciones experimentales estuvieron limitadas por la capacidad de la unidad de reformado utilizada.

El comportamiento catalítico fue evaluado tomando en cuenta la conversión del etanol y el rendimiento de hidrógeno y demás subproductos después de al menos 1 h de flujo gaseoso, para asegurar que la reacción estaba en estado estacionario.

V.2. Método analítico

La evaluación del rendimiento del sistema se basa principalmente en el grado de conversión del etanol de entrada (X_{EtOH}) y en el rendimiento de hidrógeno obtenido, tanto en el proceso de reformado (H_2 total, $p+r$), como en la corriente purificada obtenida después del paso del gas por la membrana metálica (H_2 , p). Si n_X^{in} y n_X^{out} representan el caudal molar de un producto X en la entrada y en la salida del reactor, respectivamente, el rendimiento catalítico estará caracterizado por:

Conversión de etanol:

$$X_{EtOH} = \frac{n_{EtOH}^{in} - n_{EtOH}^{out}}{n_{EtOH}^{in}} * 100 \quad Ec. 5$$

Rendimiento de hidrógeno total producido:

$$\theta_{H_2,p+r} = \frac{n_{H_2,p+r}^{out}}{6 * n_{EtOH}^{in}} * 100 \quad Ec. 6$$

Rendimiento de hidrógeno permeado:

$$\theta_{H_2,p} = \frac{n_{H_2,p}^{out}}{6 * n_{EtOH}^{in}} * 100 \quad Ec. 7$$

Recuperación de hidrógeno:

$$R_{H_2} = \frac{n_{H_2,p}^{out}}{n_{H_2,p+r}^{out}} * 100 \quad Ec. 8$$

Pureza del hidrógeno permeado:

$$P_{H_2,p} = \frac{n_{H_2,p}^{out}}{n_{H_2,p}^{out} + n_{CO_2,p}^{out} + n_{CO,p}^{out} + n_{CH_4,p}^{out}} * 100 \quad Ec. 9$$

Eficiencia global:

$$\eta_{H_2} = \frac{n_{H_2,p}^{out}}{n_{H_2}^{in}} * 100 \quad Ec. 10$$

Conversión de etanol a gas (para balance de masas):

$$X_{EtOH-Gas} = \frac{n_{CO_2,p+r}^{out} + n_{CO,p+r}^{out} + n_{CH_4,p+r}^{out}}{2 * n_{EtOH}^{in}} * 100 \quad Ec. 11$$

Conversión de hidrógeno a gas (para balance de masas del agua condensada):

$$X_{H_2-Gas} = \frac{n_{H_2,p+r}^{out} + 2 * n_{CH_4,p+r}^{out}}{3 * n_{EtOH}^{in} + n_{H_2O}^{in}} * 100 \quad Ec. 12$$

La nomenclatura $n_{X,p}^{out}$ hace referencia al caudal molar de salida de un producto "X" medido en el lado permeado de la membrana; mientras que $n_{X,p+r}^{out}$ representa la suma del caudal molar obtenido tanto en el lado permeado como en el retenido.

Asumiendo comportamiento ideal, las relaciones anteriores también podrán ser calculadas mediante la división de los caudales volumétricos ($[ml/min]_X^{in}$ y $[ml/min]_X^{out}$).

V.2.1 Incertidumbre

Al considerar la configuración, equipos y métodos de medición experimentales, las fuentes de incertidumbre relevantes son:

- Medición de la velocidad de flujo de los gases de salida, tanto el gas retenido como el hidrógeno permeado, ya que ésta se realiza con un medidor de caudal de burbuja. Dentro de esta incertidumbre se incluye tanto la imprecisión en la toma del tiempo, como el hecho que la reacción puede no haber estado en un perfecto estado de equilibrio, por lo que el flujo no era constante al momento de la medición. Para determinar la desviación de la medida se ha considerado el promedio de al menos 3 mediciones del tiempo por cada corriente de salida a medir. El valor promedio de la incertidumbre calculada para el tiempo fue de $\pm 0,38$ s, y junto con la precisión del instrumento de medición de volumen (0,1 ml) se obtiene una incertidumbre indirecta promedio sobre los valores de caudales de $\pm 0,01$ ml/min.
- Mediciones de la composición del gas con el cromatógrafo de gases. Para ello se ha considerado la desviación entre tres valores en estado de equilibrio en cada una de las mediciones del GC. En este caso, la fuente de incertidumbre no es sólo la precisión del instrumento utilizado, sino también la apreciación del estado de equilibrio que se ha valorado de forma personal. El valor medio de desviación encontrado fue de $\pm 0,15\%$ sobre el valor de la composición porcentual de las corrientes de salida, que representa menos de 2% del valor base.

Tanto la incertidumbre de la velocidad del flujo de las corrientes gaseosas, como la asociada a su composición porcentual, influyen indirectamente en el cálculo del caudal volumétrico y molar de cada uno de los componentes de los gases de salida. Considerando que estos gases abandonan el reactor en condiciones normales, la incertidumbre de la medida indirecta del caudal volumétrico fue de tan sólo $\pm 0,06$ ml_N/min mientras que para el caudal molar ha sido de $\pm 3,1E-08$ mol/seg, lo cual representa una variación promedio de no más de 1,15% respecto a los valores reportados.

- Incertidumbre sobre el caudal líquido bombeado al sistema. Ya que la bomba de inyección de líquidos también cumple la función de proveer la presión del sistema, la eficiencia de ésta varía de acuerdo a la presión del sistema, inyectando normalmente un caudal menor al valor nominal, y siendo esta diferencia más grande cuanto más presión haya en el sistema. La diferencia entre el caudal nominal y el caudal real ha sido entre un 12% y un 32% cuando la presión del sistema varía de 6 a 10 bar. Ya que la incertidumbre debida a este elemento es considerable, se plantea en los resultados una normalización para el caudal de entrada, a modo de minimizar el error experimental de la diferencia entre el caudal nominal y el caudal real. Una mejor explicación del cálculo de esta diferencia se presenta en el apartado de resultados del balance de masa (VI.1).
- La incertidumbre de las medidas directas mencionadas anteriormente han resultado en una incertidumbre indirecta sobre el rendimiento de hidrógeno (θ_{H_2}) de $\pm 0,18\%$ (en promedio) con una variación no mayor a 2,16% respecto a los valores reportados. Para la eficiencia global del sistema la incertidumbre promedio ha sido del $\pm 0,12\%$, con una variación no mayor a 0,43% sobre los resultados finales de la investigación.

El cálculo de estos valores se presenta en el Anexo 1 de manera extensiva. Los resultados presentados a continuación no presentan la incertidumbre asociada, ya que en ningún caso su valor fue determinante para un cambio en las tendencias observadas.

CAPÍTULO VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron un total de 12 mezclas diferentes para ser probadas en el reactor catalítico de membrana, a fin de estudiar el rendimiento en estado estacionario del ESR con la separación de hidrógeno y encontrar los rangos de operación óptimos. Las condiciones experimentales definidas se muestran en la Tabla 5. Los resultados serán subdivididos de acuerdo a los objetivos específicos que se plantearon; así, primero se presentará el resultado del análisis del balance de masa, seguido del estudio específico sobre la selectividad de la membrana. Posteriormente se presenta el análisis específico del comportamiento del etanol de origen biológico para la obtención de hidrógeno bajo diferentes condiciones de operación. Los resultados se dividen entre la influencia de la presión de la reacción y la influencia de la cantidad de agua en la mezcla de alimentación. Por último, se presenta una comparativa entre el uso de bioetanol y etanol sintético en cuanto a su comportamiento para el ESR bajo un único escenario que plantea las condiciones de operación, a fin de plantear las diferencias fundamentales entre el etanol sintético y el bioetanol.

VI.1. Balance de masa

Las tablas de resultados de todos los análisis con el cromatógrafo de gases se presentan de manera detallada en el Anexo 2. Sin embargo, a continuación se presenta una tabla con el balance de masa del carbono y el hidrógeno expresado en mol/s, en todos los escenarios estudiados:

Tabla 6. Balance de masa del proceso de reformado de etanol sin normalización

ENTRADAS				SALIDAS				
Mezcla líquida				Corrientes gaseosas		Conversión de C _{EtOH} a gas	Conversión de H ₂ (EtOH+H ₂ O) a gas	
		mol C / s	mol H ₂ / s	mol C / s	mol H ₂ / s	%	%	
1	EtOH S/C = 3	P = 6 bar	2,0E-05	9,0E-05	1,6E-05	3,8E-05	77,6	41,8
2		P = 8 bar	2,0E-05	9,0E-05	1,4E-05	4,3E-05	71,8	47,9
3		P = 10 bar	2,0E-05	9,0E-05	1,3E-05	4,3E-05	62,7	47,9
4	BioEtOH S/C = 3	P = 6 bar	2,0E-05	9,0E-05	1,7E-05	4,1E-05	83,9	45,8
5		P = 8 bar	2,0E-05	9,0E-05	1,6E-05	4,0E-05	79,6	44,7
6		P = 10 bar	2,0E-05	9,0E-05	1,3E-05	4,4E-05	64,9	49,1
7	BioEtOH S/C = 2	P = 6 bar	2,6E-05	8,9E-05	2,1E-05	4,5E-05	84,0	49,9
8		P = 8 bar	2,6E-05	8,9E-05	2,0E-05	4,7E-05	78,2	52,1
9		P = 10 bar	2,6E-05	8,9E-05	1,7E-05	4,9E-05	68,1	54,4
10	BioEtOH S/C = 1,6	P = 6 bar	2,9E-05	8,9E-05	2,5E-05	4,9E-05	88,0	55,0
11		P = 8 bar	2,9E-05	8,9E-05	2,4E-05	5,2E-05	82,6	58,9
12		P = 10 bar	2,9E-05	8,9E-05	2,0E-05	5,1E-05	68,2	57,6

El caudal molar nominal de entrada de la mezcla fue siempre el mismo (100μl/min), sin embargo, debido a que se han establecido tres valores diferentes para la relación *Steam/Carbon*, el caudal molar de carbono y de hidrógeno varían de acuerdo al escenario de experimentación. Estos dos valores corresponden a valores teóricos, que fueron a su vez utilizados para preparar las muestras. Los valores de salida de las corrientes gaseosas corresponden a los moles de C e H_2 de los componentes medidos con el GC en el gas permeado y el retenido, junto con la determinación del

caudal total de salida, en condiciones normales. Para el carbono, se ha considerado la suma de moles de salida de CO₂, CO y CH₄, mientras que para el H₂ se ha sumado el contenido en moles de H₂ puro y el hidrógeno incluido en el CH₄ (2 moles de H₂ por cada mol de CH₄).

Al hacer un cálculo del balance de masa entre la cantidad de carbono teórica entrante al sistema y la medida de los compuestos de carbono a la salida, se obtiene que los porcentajes de conversión del carbono a las corrientes gaseosas varían desde un 63% para a 10 bar a un 88% a 6 bar (Tabla 6). Estos resultados se deben principalmente a dos razones: (i) para el balance de masa se asume que todos los reactivos y productos se comportan como gases ideales, y esto no es completamente cierto y (ii) ya que la bomba de inyección de líquidos también cumple la función de proveer la presión del sistema, la eficiencia de ésta varía con la presión del sistema, inyectando normalmente un caudal menor al valor nominal, y siendo esta diferencia más grande cuanto más presión haya en el sistema.

Este resultado confirma que la variación del valor nominal de la bomba, al valor real de caudal líquido bombeado al sistema es más relevante conforme la presión se hace mayor. Esta condición ha sido reportada igualmente en estudios anteriores realizados sobre el mismo sistema [3], por lo que, guiados por los aprendizajes previos, se ha decidido normalizar los resultados tomando como referencia el mayor valor de conversión para cada una de las presiones estudiadas. De este modo, se corrige el valor del caudal bombeado y por ende la cantidad de carbono e hidrógeno que entra al sistema, adaptándolos al valor experimental (menor que el valor teórico nominal). Los resultados se presentan en la tabla a continuación:

Tabla 7. Balance de masa del proceso de reformado de etanol normalizado

		ENTRADAS		SALIDAS					
		Mezcla líquida		Corrientes gaseosas		Conv. C _{EtOH} a gas	Conv. H ₂ (EtOH+H ₂ O) a gas	Caudal ⁱⁿ real	
		mol C /s	mol H ₂ /s	mol C /s	mol H ₂ /s	%	%	(ul/min)	
1	EtOH S/C = 3	P=6 bar	1,8E-05	7,9E-05	1,6E-05	3,8E-05	88,2	47,5	88,0
2		P=8 bar	1,7E-05	7,4E-05	1,4E-05	4,3E-05	86,9	58,0	82,6
3		P=10 bar	1,4E-05	6,1E-05	1,3E-05	4,3E-05	91,9	70,2	68,2
4	BioEtOH S/C = 3	P=6 bar	1,8E-05	7,9E-05	1,7E-05	4,1E-05	95,4	52,0	88,0
5		P=8 bar	1,7E-05	7,4E-05	1,6E-05	4,0E-05	96,4	54,1	82,6
6		P=10 bar	1,4E-05	6,1E-05	1,3E-05	4,4E-05	95,1	72,0	68,2
7	BioEtOH S/C = 2	P=6 bar	2,2E-05	7,9E-05	2,1E-05	4,5E-05	95,4	56,7	88,0
8		P=8 bar	2,1E-05	7,4E-05	2,0E-05	4,7E-05	94,6	63,1	82,6
9		P=10 bar	1,7E-05	6,1E-05	1,7E-05	4,9E-05	99,8	79,7	68,2
10	BioEtOH S/C = 1,6	P=6 bar	2,5E-05	7,8E-05	2,5E-05	4,9E-05	100,0	62,5	88,0
11		P=8 bar	2,4E-05	7,4E-05	2,4E-05	5,2E-05	100,0	71,2	82,6
12		P=10 bar	2,0E-05	6,1E-05	2,0E-05	5,1E-05	100,0	84,5	68,2

Estos valores representan una variación entre el 12 y el 32% respecto al valor nominal de la bomba. No hay que olvidar que estos resultados no son absolutos, sino que sobre las corrientes de salida existe una incertidumbre adicional debida a la medición del caudal de salida con el caudalímetro de burbujas y a la apreciación en las mediciones con el cromatógrafo de gases (calculados en el Anexo 1).

El porcentaje de carbono que no se encuentra en la corriente gaseosa podría estar distribuido en dos partes: (i) como un producto condensable, en la salida líquida del sistema o (ii) depositado sobre catalizador, promoviendo su desactivación. No se llevó a cabo ninguna analítica especial sobre el condensado, más que una apreciación cualitativa, por lo que su composición no ha sido objeto de estudio del presente trabajo, sin embargo, las cantidades de productos condensables distintos al agua (etanol, acetaldehído, acetona) han sido imperceptibles mediante dichos métodos cualitativos sobre la corriente condensada.

En cuanto al H_2 no presente en el gas de salida, se atribuye el 100% a la salida del condensador, en forma de agua, cuya cantidad fue determinada mediante el balance de hidrógeno. De esta forma, mediante la medición tanto de la composición y el caudal de las corrientes gaseosas de salida en condiciones de estado estacionario y en un período preciso de tiempo, se verificó el correcto cierre del balance de masa en el sistema de reformado de etanol + separación de hidrógeno para todas las experiencias.

A continuación, se muestra en la Tabla 8 los rendimientos obtenidos para cada escenario de experimentación, expresado como mol del compuesto/mol de etanol en la mezcla de alimentación:

Tabla 8. Rendimientos del reformado de etanol respecto al etanol de entrada (mol_x/mol_{EtOH})

ENTRADAS				SALIDAS				
Mezcla líquida				Gas				Condensado
				H_2	CO	CO_2	CH_4	$H_2 = H_2O$
1	$EtOH$ $S/C = 3$	$P=6\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 6,0	2,4	0,05	0,8	1,0	4,7
2		$P=8\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 6,0	3,4	0,05	0,8	0,9	3,8
3		$P=10\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 6,0	4,6	0,05	0,9	0,9	2,7
4	$BioEtOH$ $S/C = 3$	$P=6\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 6,0	2,4	0,04	0,7	1,1	4,3
5		$P=8\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 6,0	2,9	0,04	0,9	1,0	4,1
6		$P=10\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 6,0	4,3	0,03	0,8	1,1	2,5
7	$BioEtOH$ $S/C = 2$	$P=6\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 4,0	1,8	0,04	0,8	1,1	3,0
8		$P=8\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 4,0	2,3	0,03	0,8	1,1	2,6
9		$P=10\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 4,0	3,3	0,04	0,8	1,1	1,4
10	$BioEtOH$ $S/C = 1,6$	$P=6\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 3,2	1,4	0,03	0,7	1,2	2,3
11		$P=8\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 3,2	2,0	0,03	0,8	1,2	1,8
12		$P=10\text{ bar}$	Etanol: 1,0 Agua: 3,2	2,9	0,03	0,8	1,2	1,0

La presencia de etanol en los gases de salida ha sido insignificante ($<0,007\%$ del contenido total) y se atribuye al filtro del cromatógrafo, que siempre retiene una pequeñísima cantidad de etanol. Por lo cual, la conversión de etanol fue siempre completa. Además, en todos los casos las cantidades de otros productos diferentes al hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano, ha sido nula.

Respecto a la producción de hidrógeno, puede observarse a simple vista que el mejor rendimiento respecto al uso de etanol se obtiene para las presiones de 10 bar, siendo el mejor resultado el correspondiente a la muestra $EtOH_{(0)}$ y $BioE_{(1)}$, relación $S/C = 3$ (4,6 y 4,3 mol H_2 /mol $EtOH_{IN}$). Estos resultados serán razonados de forma detallada en los siguientes apartados.

VI.2. Ensayos de selectividad de la membrana

Como se ha mencionado en el caso de estudio, la etapa de separación selectiva de hidrógeno consiste en un conjunto de cuatro membranas metálicas de Pd-Ag, en las que teóricamente debe atravesar sólo hidrógeno, dejando parte de éste y el resto del gas en el lado del reformador (lado retenido), siguiendo el mecanismo de transferencia de masa expresado por la Ley de la Sievert (Ec. 3 en el apartado II.7).

La evaluación de la selectividad real de la membrana es un paso importante para verificar la relación entre el H_2 que permea a través de ella y otros gases de interés. Para ello, durante todos los escenarios de experimentación planteados en la Tabla 5 se ha determinado la selectividad en términos porcentuales presentada por la membrana al hidrógeno y a los demás gases presentes en la corriente gaseosa del reformado. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

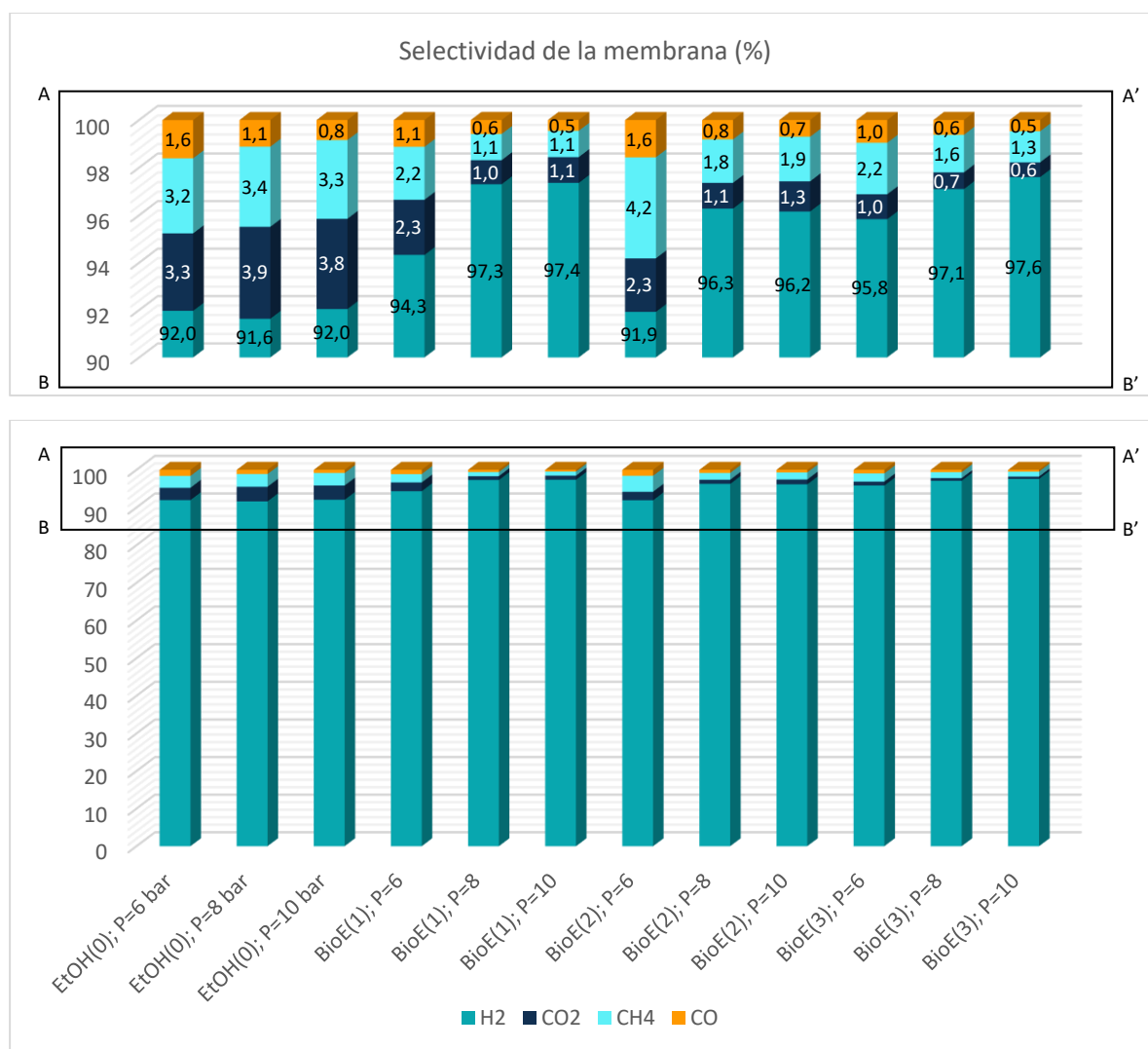


Figura 28. Composición porcentual de las corrientes permeadas a través de la membrana.

Como se puede observar, el comportamiento actual de la membrana utilizada en la unidad del reformado no es 100% selectivo al hidrógeno. Esto es debido al uso que se ha venido dando a la membrana durante más de 600 h de operación en estudios anteriores ([3], [50], [90]) por lo cual se

presume que la membrana presenta una pequeña fisura que deja pasar pequeñas partes de otros productos, como CO₂, CO y CH₄, en la misma proporción que atraviesa una porción adicional de H₂, que no está siendo permeada por el área útil de la membrana sino que se filtra por la microfisura.

En consecuencia, los resultados del lado permeado de la membrana arrojan un contenido mayor de H₂ que el obtenido con anterioridad en el mismo sistema, pero a su vez dicha corriente se encuentra contaminada con otros productos, en una razón de no más de 9%. En la Figura 28 se ha representado la selectividad de la membrana para todos los casos estudiados. A partir de la mezcla BioE₍₁₎ se obtuvo de manera general una corriente más purificada de hidrógeno a presiones de 8 y 10 bar, mientras que en la mezcla EtOH₍₀₎ el porcentaje de hidrógeno en la salida permeada fue el menor, para todas las presiones.

La membrana presenta una selectividad al hidrógeno de entre 91,6 ± 0,2% y 97,6 ± 0,2%, no siendo un resultado crítico en cuanto al envenenamiento de la corriente de hidrógeno de salida, aun cuando no es un valor típico para el tipo de membrana metálica utilizada (eficiencias de separación del 99,999%). En términos de H₂/(CO+CO₂+CH₄) la selectividad varía entre 11 y 41. El valor evidenciado es semejante a las eficiencias mostradas por membranas comerciales de cerámica (silicio) sobre soportes de alúmina ([6], [118]). Este tipo de membranas comerciales tienen un menor costo en el mercado, por lo que su uso a nivel industrial también podría presentar ciertas ventajas en frente a las de Pd-Ag/PSS.

Debido a que el contenido de impurezas en la corriente de salida es pequeño, y ya que se trata de un defecto físico de la membrana ocasionado por el desgaste de la misma, los resultados de composición tanto de la corriente permeada como de la corriente retenida fueron modificados, aplicando un factor de normalización en función a la cantidad de CO₂ que ha atravesado la membrana, de la siguiente forma:

- El CO₂ que ha atravesado la membrana, se ha asignado en su totalidad a la corriente retenida. El mismo procedimiento se ha realizado para el contenido de CH₄ y CO en el gas permeado.
- Del mismo modo, habrá una fracción de H₂ que ha atravesado la membrana por la fisura y no por concepto de su permeabilidad. Esta cantidad ha sido calculada como:

$$H'_{2,permeado} = H_{2,p} - CO_{2,p} * \left(\frac{H_{2,r}}{CO_{2,r}} \right) \quad Ec. 13$$

Siendo:

- $H'_{2,permeado}$: Hidrógeno normalizado en el gas permeado.
- $H_{2,p}$, $CO_{2,p}$: Cantidad de H₂ y CO₂ presente en el gas permeado (resultados experimentales).
- $H_{2,r}$, $CO_{2,r}$: Cantidad de H₂ y CO₂ presente en el gas retenido (resultados experimentales).

De esta manera, todos los resultados que se presentarán en los siguientes apartados muestran una concentración normalizada de hidrógeno en la salida permeada de 100%. La normalización realizada sobre el caudal de hidrógeno permeado fue menor en todos los casos al 4% respecto al valor reportado por el cromatógrafo de gases, determinando entonces que el efecto de la microfisura sobre los resultados experimentales es evidente más no relevante y puede ser corregido mediante la normalización explicada.

VI.3. Ensayos de ESR del bioetanol. Condiciones de operación

Se ha evaluado el rendimiento de la operación, en estado estacionario, en términos de tasa volumétrica de producción de hidrógeno total ($V_{H_2,p+r}$) y permeado ($V_{H_2,p}$), recuperación de hidrógeno (R_{H_2}), pureza de la corriente de salida ($P_{H_2,p}$), rendimiento del hidrógeno producido ($\vartheta_{H_2,p+r}$) y permeado ($\vartheta_{H_2,p}$) y eficiencia global (η_{H_2}), sometiendo el sistema a varias presiones y composiciones de la mezcla de entrada. La temperatura y el caudal nominal de entrada de la bomba se han mantenido constantes e iguales a 650°C y 100µm/min, respectivamente. En la siguiente tabla se muestran los resultados de cada parámetro comparativo. Los resultados globales de composición de las corrientes de salida, en los que se basan los valores de la Tabla 9 se detallan en el Anexo 3.

Tabla 9. Resultados comparativos de $V_{H_2,p+r}$, $V_{H_2,p}$, $P_{H_2,p}$, $\vartheta_{H_2,p+r}$, $\vartheta_{H_2,p}$ y η_{H_2} en los estudios con Bioetanol comercial

Esc.		$V_{H_2,p+r}$	$V_{H_2,p}$	R_{H_2}	$P_{H_2,p}$	$\vartheta_{H_2,p+r}$	$\vartheta_{H_2,p}$	η_{H_2}
		$\frac{ml_{H_2,N}}{min}$	$\frac{ml_{H_2,N}}{min}$	%	%	$\frac{mol_{H_2,p+r} \times 100\%}{mol_{EtOH,in} \times 6}$	$\frac{mol_{H_2,p} \times 100\%}{mol_{EtOH,in} \times 6}$	%
1	BioE ₍₁₎ - P=6 bar	30,9	19,4	62,7	94,3	40,6	25,5	17,0
2	BioE ₍₁₎ - P=8 bar	34,9	26,6	76,3	96,2	48,7	37,1	24,8
3	BioE ₍₁₎ - P=10 bar	42,7	35,8	83,9	97,7	72,1	60,5	40,4
4	BioE ₍₂₎ - P=6 bar	28,4	18,6	65,4	91,9	29,2	19,1	16,4
5	BioE ₍₂₎ - P=8 bar	35,2	27,8	78,9	96,3	38,5	30,4	26,0
6	BioE ₍₂₎ - P=10 bar	41,8	35,5	84,9	96,2	55,4	47,1	40,4
7	BioE ₍₃₎ - P=6 bar	25,6	15,3	59,8	95,8	23,4	14,0	13,6
8	BioE ₍₃₎ - P=8 bar	35,0	27,3	77,8	97,1	34,1	26,5	25,7
9	BioE ₍₃₎ - P=10 bar	40,8	35,0	85,7	97,6	48,1	41,3	39,9

La tasa volumétrica de hidrógeno total corresponde a todo el hidrógeno producido durante la reacción de reformado catalítico, en estado de equilibrio con la membrana, y se ha calculado a partir del balance de masa como la suma del hidrógeno contenido en el lado permeado y el lado retenido de la membrana, una vez alcanzado el estado de equilibrio de la reacción. Por su parte, la tasa volumétrica de hidrógeno permeado hace referencia únicamente al hidrógeno que atraviesa la membrana, gracias a la fuerza motriz producto de la presión parcial diferencial de H₂ a ambos lados. La relación porcentual entre estos dos valores anteriores es la recuperación de hidrógeno. La pureza del permeado corresponde al contenido porcentual de hidrógeno en el gas permeado por la membrana (sin normalizar). El rendimiento de hidrógeno hace referencia a la relación entre el caudal molar de hidrógeno producido (total y permeado) y el caudal molar de etanol de entrada. Debido a la relación estequiométrica de la reacción de reformado (ver reacción R. 5) este parámetro se ha dividido entre 6 para obtener un resultado porcentual coherente. Por último, la eficiencia global de la reacción relaciona el hidrógeno permeado respecto a la cantidad molar total de hidrógeno en la entrada del reactor (tanto en el agua como en la molécula de etanol).

A grandes rasgos, la evaluación ha demostrado que los escenarios de experimentación a $P = 10$ bar son más favorables en todos los parámetros estudiados. Entre estos escenarios de experimentación a 10 bar, resalta de manera especial la mezcla BioE₍₁₎ correspondiente a una relación S/C igual a 3. Por otro lado, los resultados más desfavorables, fueron encontrados para la condición de menor presión ($P = 6$ bar), y entre éstas, el bioetanol con S/C igual a 1,6 (BioE₍₃₎) resultó ser la experiencia con rendimientos menores.

Aun así, la comparación de algunos de estos resultados está condicionada por la diferencia entre la velocidad real de entrada de la mezcla líquida que se ha evidenciado en el apartado VI.1, en función a la presión del sistema: aun cuando el caudal nominal de la bomba ha sido constante e igual a 100 $\mu\text{l}/\text{min}$, durante la experiencia se ha demostrado que el comportamiento real de la bomba presentó una variación entre el 12% y el 32% respecto al valor nominal. Por este motivo, los resultados de las tasas volumétricas de hidrógeno total y permeada no son fácilmente comparables; sin embargo, el resto de resultados, al estar referidos como un rendimiento respecto a los valores de entrada sí pueden compararse directamente.

Se ha podido observar en todos los resultados del cromatógrafo de gases la ausencia de cualquier otro producto diferente a los productos principales esperados (H_2 , CH_4 , CO y CO_2). En principio, las condiciones de operación pueden haber sido favorables para reformar las impurezas presentes en el bioetanol, como es el caso del acetaldehído, etileno, acetona, metanol, etc, al estar trabajando siempre en una relación S/C sobre el valor estequiométrico, a una temperatura elevada (650°C) y sobre un catalizar muy activo y estable como es el Pd-Rh/CeO₂. Sin embargo, no se puede afirmar que el comportamiento del reformado será estable, inhibiendo la desactivación posterior del catalizador, porque no se ha hecho un análisis dinámico.

A continuación se hará un análisis de los parámetros mencionados en función de la relación S/C y en función de la presión.

VI.3.1 Influencia de la relación S/C de la mezcla de alimentación

Se seleccionaron tres composiciones *steam/carbon* diferentes para elaborar la mezcla de entrada al reactor de membrana, todas ellas por encima del valor estequiométrico $S/C = 1,5$ (ver Tabla 4). Tal como se ha reportado en el marco teórico, durante el proceso de reformado de etanol con vapor de agua sobre el catalizador de Pd-Rh/CeO₂ el etanol se descompone en hidrógeno, metano y monóxido de carbono (R. 2), para luego dar paso al reformado de metano con vapor de agua (MSR, R. 3) y a la reacción de desplazamiento WGS (R. 4) que consume CO y aporta una cantidad extra de hidrógeno. Tanto el MSR como la reacción WGS son reacciones de equilibrio limitado. En este caso, el rendimiento, la producción y el permeado de hidrógeno se ven afectados por la relación S/C de entrada.

En la Figura 29 se muestra el comportamiento de la reacción de reformado sin presencia de la membrana, en términos de porcentaje de hidrógeno, metano y óxido de carbono en la corriente gaseosa de salida única.

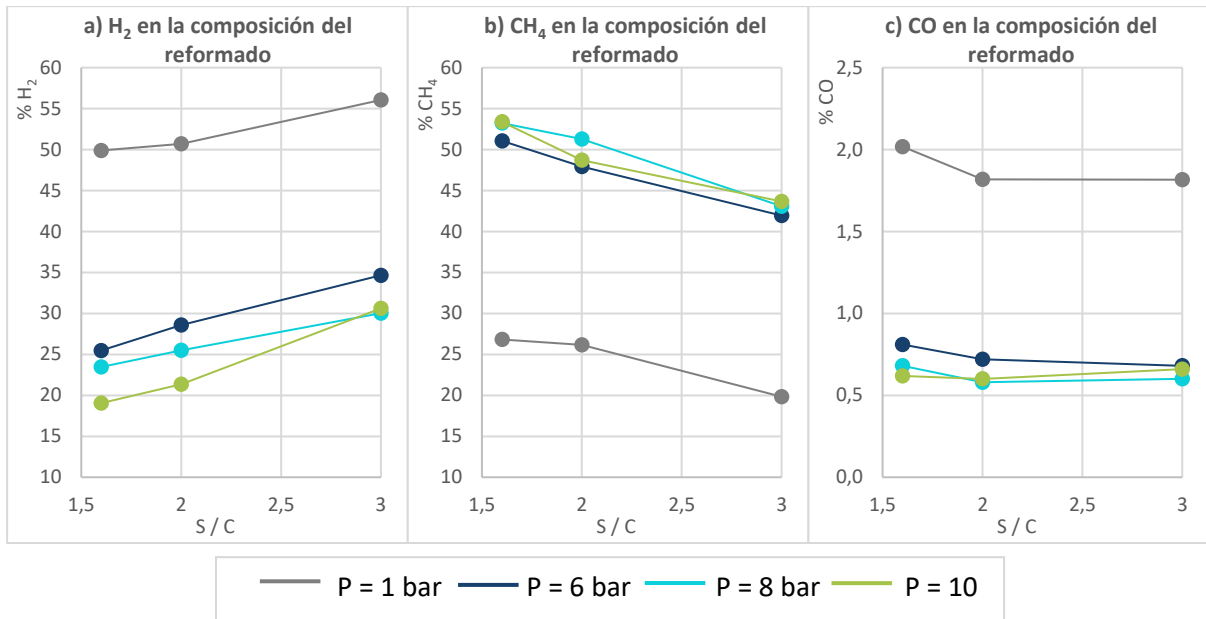


Figura 29. Influencia de la relación S/C en el hidrógeno, metano y óxido de carbono producido por la reacción de reformado (composición porcentual en el gas de salida sin membrana). Bioetanol

Tal como se esperaba de acuerdo a reacción global del reformado de etanol (R. 5) una mayor presencia de agua en la mezcla de alimentación provoca el desplazamiento de las reacciones de MSR y WGS (R. 3 y R. 4, respectivamente) hacia los productos, obteniéndose una producción de hidrógeno mayor conforme S/C aumenta (aumentando 5-10% cuando S/C varía de 1,6 a 3). Lo que ocurre es que al aumentar la cantidad de agua en la entrada, la presión parcial de ésta dentro del reactor es mayor, lo que ayuda a desplazar el equilibrio hacia el hidrógeno. En concordancia con lo anterior, los porcentajes de metano y monóxido de carbono (Figura 29 b y c) disminuyen ya que se consumen en el reformado de metano y la reacción WGS, respectivamente.

A continuación se presentan los resultados del sistema funcionando con la membrana activada a fin de valorar el efecto que tiene la presencia de dicha membrana sobre el equilibrio de las reacciones.

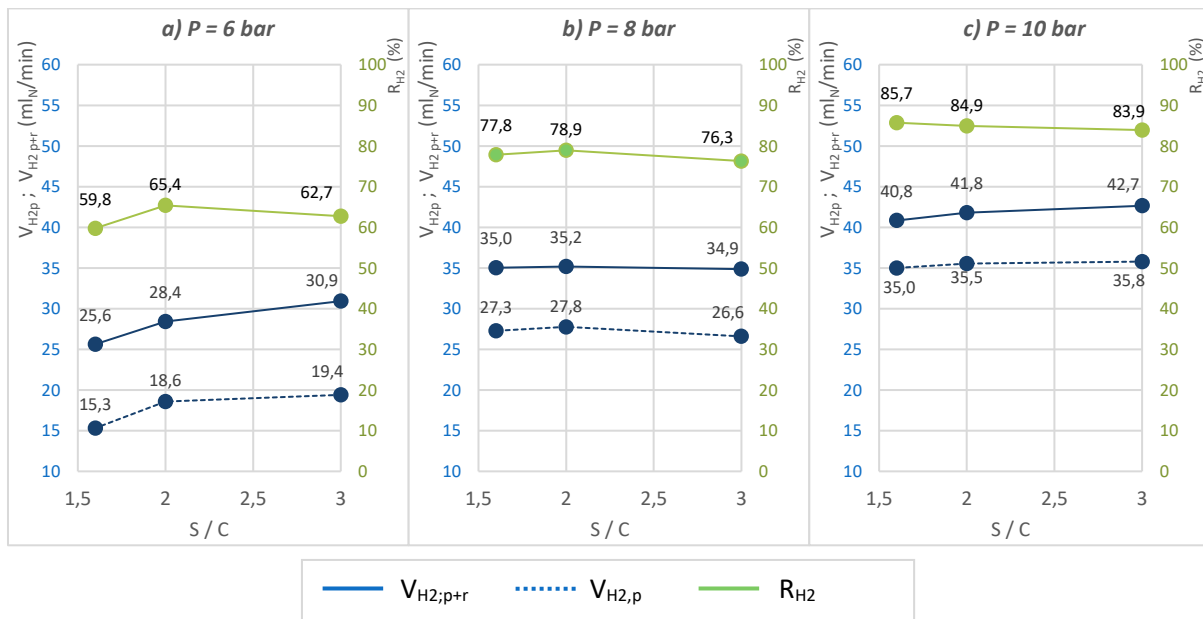


Figura 30. Influencia de la composición de entrada (S/C) en la tasa volumétrica de hidrógeno producido (V_{H2, p+r}) y permeado (V_{H2, p}) y en la recuperación de hidrógeno (R_{H2}, eje secundario). Bioetanol

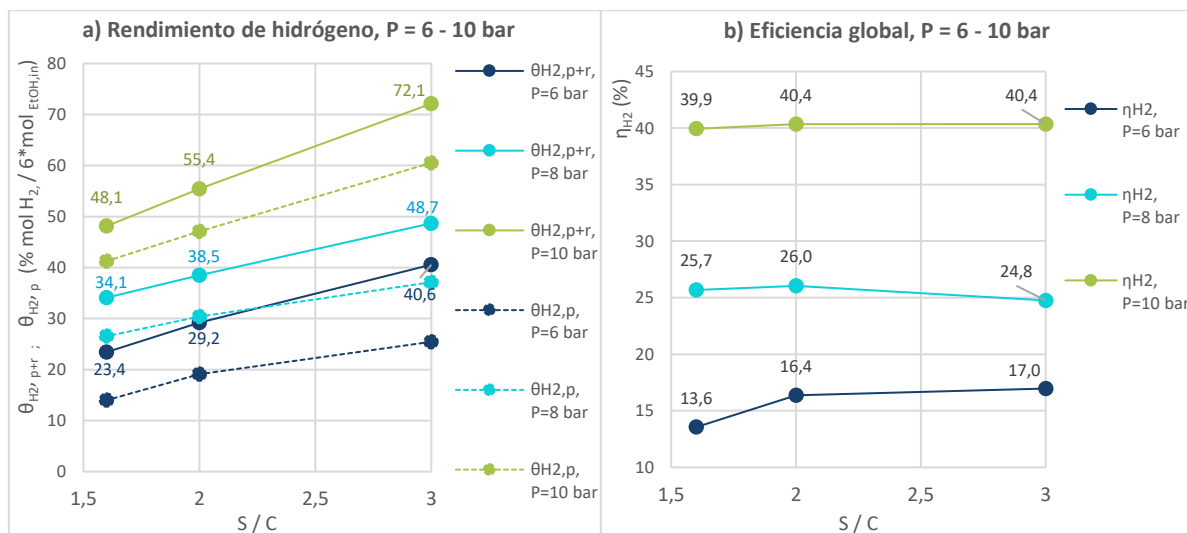


Figura 31. Influencia de la composición de entrada (S/C) en: a) Rendimiento de hidrógeno producido ($\theta_{H_2,p+r}$) y permeado ($\theta_{H_2,p}$), b) Eficiencia global (η_{H_2}). Bioetanol

Lo primero a comentar respecto a la Figura 30 es que el aumento de la producción de hidrógeno con el aumento de S/C no es tan evidente como ocurre en la Figura 29. Lo que sucede en este caso con la presencia de la membrana, es que al exceder la cantidad de agua que reacciona estequiométricamente con el etanol, mayor es la presión parcial de agua dentro del reactor, y en consecuencia disminuye la presión parcial de hidrógeno, lo que según la Ley de Sieverts se traduce en una menor permeación de hidrógeno a través de la membrana. Por lo tanto, una relación S/C demasiado alta puede ser contraproducente para la producción de hidrógeno y su permeación en un reactor de membrana.

Sin embargo, el rendimiento de la reacción presenta un comportamiento creciente en el rango S/C que ha sido evaluado ($\theta_{H_2,p+r}$ y $\theta_{H_2,p}$, Figura 31 a). Ya que estos resultados se expresan entre mol de etanol en la entrada, hay que hacer notar que a mayor S/C y a caudal total de entrada constante (en la bomba HPLC) se obtiene un caudal molar de etanol inferior en la alimentación, lo que aumenta la relación de rendimientos, hasta valores máximos de $\theta_{H_2,p+r}$ igual a $72,1 \pm 0,2\%$ y $\theta_{H_2,p}$ de hasta $60,5 \pm 0,2\%$ (valores correspondientes a S/C = 3, P = 10 bar).

Como se ve en la Figura 30, el efecto potencial que se observa para el rendimiento de la reacción con el aumento de la relación S/C no se verifican para R_{H_2} , $V_{H_2,p+r}$ ni $V_{H_2,p}$. De hecho, la mejora en el rendimiento de reacción se contrarresta con la disminución en la fracción molar de hidrógeno, debido a la dilución del etanol de entrada que se obtiene conforme S/C aumenta: una mayor relación S/C a caudal de entrada constante implica evidentemente un caudal molar inferior de etanol en la alimentación. Por lo tanto, la tasa volumétrica de hidrógeno total y permeado, así como la razón de recuperación para las tres mezclas de entrada estudiadas, se mantiene casi constante, llegando a disminuir R_{H_2} con el aumento de S/C de 2 a 3 (Figura 30 c).

En cuanto a la eficiencia global (Figura 31 b) no hay prácticamente cambios con el aumento de S/C, notándose el balance contrarrestado del efecto desplazamiento de las reacciones de reformado hacia los productos con el efecto de la dilución de las mezclas con el aumento de S/C. Así, se demuestra que de acuerdo a este parámetro de eficiencia, las condiciones más apropiadas para el funcionamiento de la unidad no dependen de la relación S/C (al menos dentro del rango estudiado).

De manera resumida, la relación molar de agua/carbono influye entonces directamente en tres puntos diferenciados:

- Efecto positivo sobre hidrógeno producido sin membrana: un incremento de la relación S/C causa un efecto proporcional en la cantidad de H_2 disponible para ser extraído. Además, no sólo interviene en la reacción de reformado con vapor de etanol, sino que también puede propiciar el reformado con vapor de metano (reacción R. 3) y en la reacción de desplazamiento agua-gas (reacción R. 4), e incluso el reformado de diversas impurezas presentes, aumentando la producción de hidrógeno total respecto al carbono de entrada y, en consecuencia, el rendimiento del hidrógeno. A raíz de lo anterior, se observa otro efecto consecuente: si la relación S/C supera el valor estequiométrico de 1,5 ($CH_3CH_2OH : H_2O = 1 : 3$) se desplaza el equilibrio de la reacción de reformado hacia los productos al mismo tiempo que se limita la deposición de carbono sobre la superficie del catalizador (se evita la formación de alquenos).
- Sin embargo, al estar la membrana conectada al sistema, al trabajar en condiciones experimentales de S/C superiores al valor estequiométrico, la presión parcial de H_2O aumenta a expensas de la disminución de la presión parcial de H_2 , dentro del reactor. Por lo tanto, la fuerza promotora del permeado de H_2 a través de la membrana se hace menor.
- Aun cuando no ha sido estudiado en este trabajo, el aumento de la proporción de agua en la mezcla (incremento del componente menos volátil) tiene un efecto energético negativo en la unidad usada para el ESR, debido a que provoca un incremento directo en el punto de ebullición de la mezcla. Este factor es directamente proporcional al consumo de energía (calor sensible) necesario en el calentamiento previo al reformado de la mezcla. Esto quiere decir que a mayor proporción de agua en la alimentación, mayor será la energía necesaria para evaporar la mezcla. Entonces, aun cuando el efecto de las diferentes relaciones S/C no es notable para la eficiencia global del sistema, sí sería relevante para su eficiencia energética (demostrado anteriormente en [3]) por lo que menores valores son recomendables en este caso.

VI.3.2 Influencia de la presión del retenido

Se ha evaluado la influencia de la presión de la reacción tanto sobre el reformado de las mezclas de bioetanol comercial y agua como en el comportamiento global del reactor de membrana, sometiendo el gas reformado a diferentes presiones que han sido controladas por un controlador back pressure (presiones de prueba: 6, 8 y 10 bar, ver Tabla 5).

En primer lugar, el reactor se ha alimentado con cada una de las mezclas para que ocurra el reformado en presencia del catalizador a una temperatura de 650 °C con una presión igual a 1bar, cerrando el paso hacia la membrana. Una vez alcanzado el estado en equilibrio, se presuriza el sistema y se analiza mediante el CG la nueva composición del gas reformado, respecto al sistema a presión atmosférica. Al alcanzar el nuevo estado de equilibrio del sistema a presión (aproximadamente 1h después) se abre el paso hacia la membrana y se analiza la composición tanto de la corriente permeada a través de la membrana como la retenida antes de ésta, haciendo uso del GC. Debido a que la corriente de salida permeada sale directamente a la atmósfera y su presión no es controlada, y la selectividad al hidrógeno de la membrana es 100% (después de la normalización) la presión parcial de hidrógeno en el lado permeado es siempre 1 bar.

A continuación, se muestra en la Figura 32 la composición porcentual de H_2 , CH_4 y CO obtenida a partir del reformado del bioetanol respecto a la presión de la reacción, teniendo la membrana desconectada del sistema (mediante el bloqueo de la salida permeada), lo que implica que todo el gas reformado por el reactor de membrana es liberado a la atmósfera de forma conjunta, prescindiendo de la etapa de separación selectiva del hidrógeno.

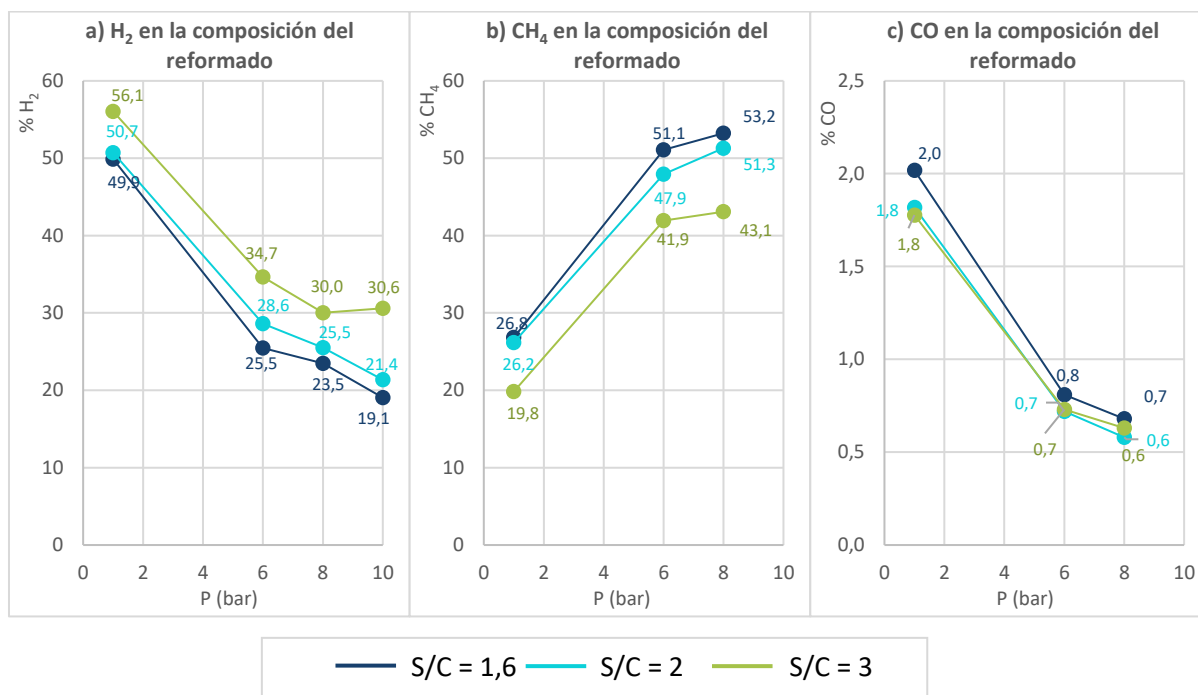


Figura 32. Influencia de la presión de reacción (P) en el hidrógeno, metano y óxido de carbono producido por la reacción de reformado (composición porcentual en el gas de salida sin membrana). Bioetanol

Trabajando sin la membrana, cuando se logra la operación en condiciones con conversión total de etanol (es decir, $T > 550^{\circ}\text{C}$), la producción de hidrógeno responde al reformado del metano (R. 3) y esta reacción se ve favorecida por la operación a bajas presiones (de acuerdo principio de Le Châtelier). Este último efecto se puede evidenciar en la Figura 32, donde se observa cómo el aumento en la presión de la reacción tiene un efecto inhibitor sobre el reformado del metano, obteniéndose así una menor cantidad de hidrógeno conforme aumenta la presión (disminución de entre 20 y 30% al pasar de 1 bar a 10 bar). Lo mismo ocurre para el CO, pero en este caso el porcentaje disminuye de 2 a 0,6. El metano en el gas reformado, en cambio, presenta un aumento entre 20 y 30% conforme la presión aumenta de 1 a 10 bar.

En este caso, las condiciones de funcionamiento recomendadas son bajas presiones ($P = 1$ bar) y exceso de agua en la alimentación ($S/C = 3$) para promover el reformado de metano y la reacción WGS. Se ha obtenido un porcentaje máximo de hidrógeno en la salida reformada de $56,1\% \pm 0,2\%$ ($20,5\% \pm 0,2\%$ de CH₄ y $1,8\% \pm 0,2\%$ de CO).

Aun así, el comportamiento de la reacción de reformado se ve modificado cuando ésta ocurre en un reactor de membrana: tal como se muestra en la ecuación Ec. 3, la diferencia de las raíces cuadradas de las presiones parciales de hidrógeno a ambos lados de la membrana es la fuerza impulsora para la permeación de hidrógeno a través de la membrana. En consecuencia, parece trivial que cuanto mayor es la presión total de retenido, mayor es el flujo de hidrógeno permeado, pero junto con el razonamiento anterior respecto al efecto de la presión en el reformado, puede no ser tan evidente el efecto de presión en el rendimiento de la unidad.

Para evaluar este cambio de desempeño, se muestran a continuación los resultados de volumen de hidrógeno y rendimientos respecto a la presión, cuando la membrana selectiva se encuentra activa en el sistema:

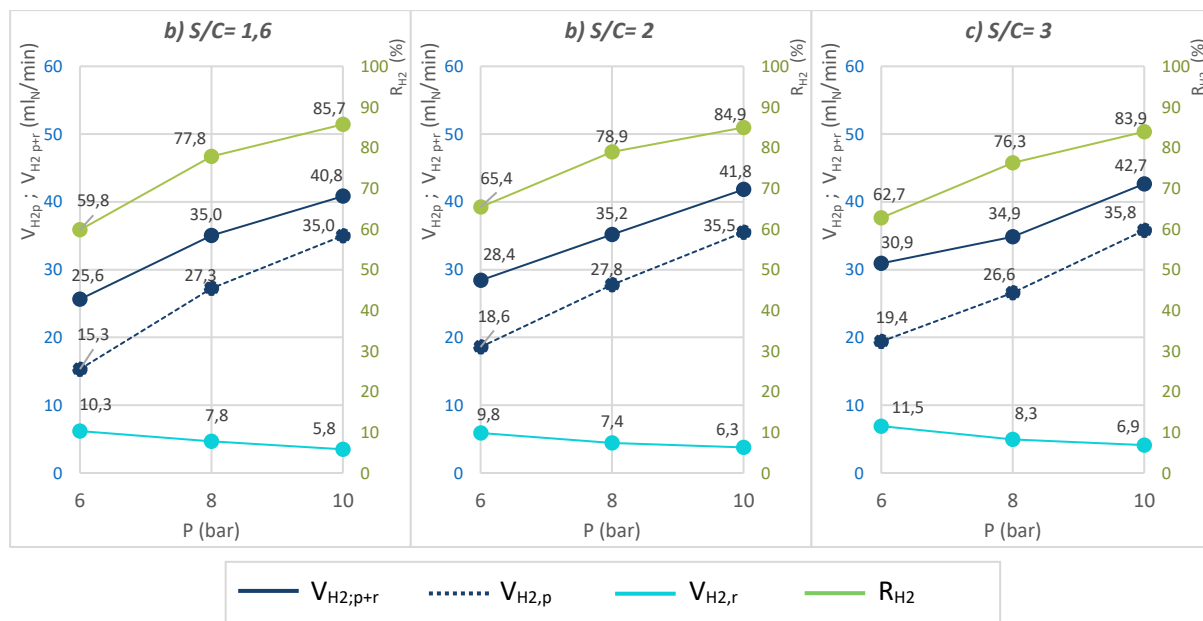


Figura 33. Influencia de la presión de reacción (P) en la tasa volumétrica de hidrógeno producido ($V_{H2, p+r}$) y permeado ($V_{H2, p}$) y en la recuperación de hidrógeno (R_{H2} , eje secundario). Bioetanol

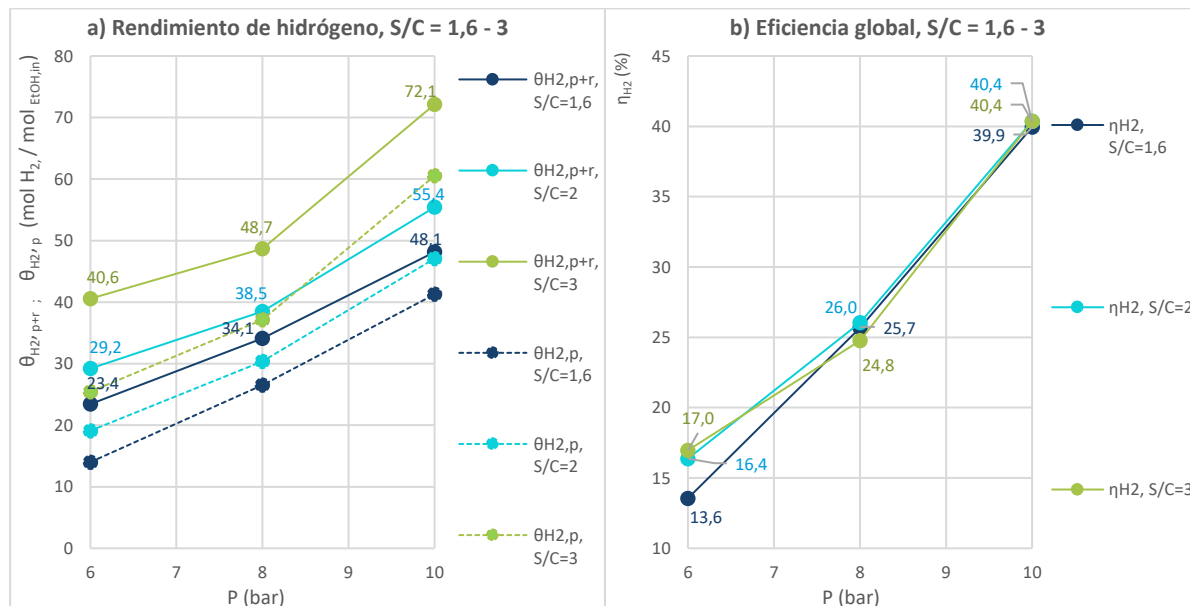


Figura 34. Influencia de la presión de reacción (P) en: a) Rendimiento de hidrógeno producido ($\theta_{H2, p+r}$) y permeado ($\theta_{H2, p}$), b) Eficiencia global (η_{H2}). Bioetanol

Se puede observar claramente que la presencia de la membrana modifica el equilibrio de la reacción, tal como se ha descrito en el apartado II.7, promoviendo las reacciones principales del reformado mucho más allá de los valores de equilibrio (por la separación continua de uno de los productos, el hidrógeno) y permitiendo un mayor rendimiento de la conversión de hidrógeno.

Si se analiza los resultados de la Figura 33, se deduce que el efecto promotor debido a la presencia de la membrana predomina sobre el efecto de la presión sobre la reacción MSR explicado anteriormente, obteniéndose así una mayor tasa volumétrica de hidrógeno, tanto permeado como la suma del permeado más retenido, conforme la presión aumenta, aun cuando el H_2 retenido disminuya con el aumento de presión (valores absolutos). Esta vez la recuperación tiene una tendencia evidentemente creciente con la presión de la reacción, pero la curva se dirige a ser constante, a partir de valores de presión mayores a 10 bar, debido al efecto negativo de la presión sobre la reacción MSR.

En cuanto al rendimiento de hidrógeno en la Figura 34 a) (valores reportados sobre el contenido de etanol en la entrada) la tendencia es clara: a medida que la presión aumenta, el rendimiento de hidrógeno producido y permeado es mayor, predominando el efecto promotor de la membrana sobre el efecto inhibitor de la presión sobre el MSR. Para la mezcla con $S/C = 3$ el resultado es notablemente superior que para las dos relaciones S/C restantes. Sin embargo, al detallar los resultados de la eficiencia global (Figura 34 d) el comportamiento de las mezclas es muy semejante con la presión, independientemente de la relaciones S/C , predominando levemente la relación $S/C = 2$ y 3 a $P = 10$ bar ($40,4 \% \pm 0,1\% \text{ mol}_{H_2}$, permeado respecto a los moles H_2 de entrada).

Como otra forma de evaluar el efecto promotor de la membrana sobre el comportamiento del reactor, se representa a continuación la comparación entre el caudal de los productos principales para dos experiencias: operando con membrana y sin membrana de separación. Como se puede observar, ya que el reformado y la reacción ocurren en un mismo paso (no en serie como en [90]) la presencia de la membrana afecta positivamente el rendimiento de la reacción, desplazando el equilibrio y haciendo que tanto la producción de hidrógeno, como la producción total de gas reformado sea significativamente mayor. Se muestra la representación de los resultados para la mezcla Bio₍₁₎ $P = 10$ bar, los demás casos experimentados presentan la misma tendencia y sus resultados se encuentran en el Anexo 3.

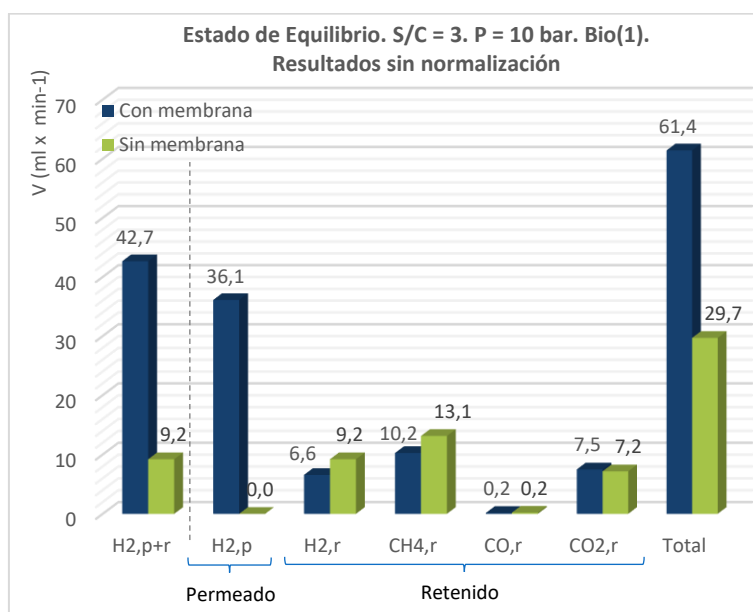


Figura 35. Comparación del rendimiento en términos de tasa volumétrica de los productos principales para ESR operando con membrana (barras azules) y sin membrana (barras verdes). $S/C = 3$. $P = 10$ bar. BioE₍₁₎

Existe una gran diferencia para los resultados de obtención de hidrógeno principalmente, entre el funcionamiento del reactor con membrana o sin ella, llegándose a obtener $42,7 \pm 0,2 \text{ ml}_N/\text{min}$ de hidrógeno total con el sistema funcionando con la membrana y tan sólo $9,2 \pm 0,1 \text{ ml}_N/\text{min}$ de hidrógeno en la salida reformada, sin la membrana en el sistema. No solo el porcentaje de hidrógeno en la corriente de salida es diferente, sino que también lo es el volumen de gas (en condiciones normales) como puede notarse en la Figura 35, en donde el volumen del gas de salida (permeado más retenido) con la membrana activa en el sistema es el doble que cuando la misma se encuentra inhabilitada ($61,4 \pm 0,1 \text{ ml}_N/\text{min}$ vs $29,7 \pm 0,1 \text{ ml}_N/\text{min}$, respectivamente).

A modo resumen, se ha evidenciado que la presión ejerce sobre el sistema dos efectos opuestos:

- Por un lado, la presión favorece la penetración de hidrógeno a través de la membrana (ley Sieverts): como se muestra en la Ec. 3, la diferencia de las raíces cuadradas de las presiones parciales de hidrógeno a ambos lados de la membrana es la fuerza impulsora para la permeación de hidrógeno a través de ella, por lo que dado que la presión del lado permeado es constante e igual a 1 bar, cuanto mayor es la presión total de retenido, mayor es el flujo de hidrógeno permeado (si la cantidad de hidrógeno fuese constante en el lado retenido). A su vez, se observa un efecto consecuencia del anterior: cuando se favorece la permeación del hidrógeno a través de la membrana, la reacción de ESR se ve desplazada hacia los productos.
- Por otro lado, presiones más altas ocasionan una producción de hidrógeno total más baja por principios termodinámicos, de acuerdo a la variación de moles entre los productos y los reactivos (principio de Le Châtelier): observando la reacción global (R. 5) los moles de productos duplican los moles de reactivos, por lo que un aumento de la presión inhibe el reformado de metano (R. 3), que es el último paso del proceso de reformado, que se desplaza progresivamente hacia el lado de los reactivos. Como resultado, se obtiene una presión parcial de hidrógeno más baja dentro del reactor. En consecuencia, se observa en la Figura 32 que la selectividad hacia el metano aumenta con la presión a costas del hidrógeno ya que el consumo de moles de H_2 y CO se ve favorecido con la presión para producir CH_4 (reacción de metanización, inversa de R. 3 y R. 18).

El mismo escenario se presenta al considerar las impurezas en el bioetanol, ya que como se muestra, por ejemplo, en las reacciones R. 15 - R. 17 para el reformado con vapor de agua del aldehído, etileno y la cetona, y al igual que ocurre para otras impurezas como el ácido acético y el glicerol, sus procesos de reformado proceden con un aumento de número de moles hacia los productos

Como se ilustra en la Figura 34 y Figura 35, es evidente que el beneficio debido al aumento de presión (el efecto de desplazamiento) es más pronunciado que el efecto perjudicial causado por la termodinámica, por lo que se observa una tendencia global creciente con la presión (en el rango estudiado) del rendimiento de hidrógeno obtenido y la eficiencia global del sistema. Para este caso, el mejor comportamiento del reactor catalítico de membrana fue observado para $P = 10$ y $S/C = 3$: $\theta_{\text{H}_2, p} = 60,5 \pm 0,2\%$ y $\eta_{\text{H}_2} = 40,4 \pm 0,1\%$.

VI.4. Ensayos de ESR del bioetanol respecto al etanol sintético

Las mezclas EtOH₍₀₎ y BioE₍₁₎ fueron ensayadas bajo las mismas condiciones experimentales de temperatura (650°C), presión (de 6 a 10 bar) caudal nominal de entrada (100μl/min). Ambas muestras además fueron preparadas con una proporción *steam/carbon* (molar) igual a 3.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de cada parámetro comparativo. Los resultados globales de composición de las corrientes de salida, en los que se basan los valores de la Tabla 9 se detallan en el Anexo 2 y 3.

Tabla 10. Resultados comparativos de $V_{H_2,p+r}$, $V_{H_2,p}$, R_{H_2} , $P_{H_2,p}$, $\vartheta_{H_2,p+r}$, $\vartheta_{H_2,p}$ y η_{H_2} del BioE₍₁₎ y el EtOH₍₀₎.

Esc.	Mezcla - P	$V_{H_2,p+r}$	$V_{H_2,p}$	R_{H_2}	$P_{H_2,p}$	$\vartheta_{H_2,p+r}$	$\vartheta_{H_2,p}$	η_{H_2}
		$\frac{ml_{H_2,N}}{min}$	$\frac{ml_{H_2,N}}{min}$	%	%	$\frac{mol_{H_2,p+r} \times 100\%}{mol_{EtOH,in} \times 6}$	$\frac{mol_{H_2,p} \times 100\%}{mol_{EtOH,in} \times 6}$	%
1	EtOH ₍₀₎ - P=6 bar	30,0	19,5	65,2	92,0	39,3	25,6	17,1
2	EtOH ₍₀₎ - P=8 bar	40,7	32,7	80,2	91,6	56,9	45,6	30,4
3	EtOH ₍₀₎ - P=10 bar	45,2	39,5	87,3	92,0	76,5	66,7	44,5
4	BioE ₍₁₎ - P=6 bar	30,9	19,4	62,7	94,3	40,6	25,5	17,0
5	BioE ₍₁₎ - P=8 bar	34,9	26,6	76,3	96,2	48,7	37,1	24,8
6	BioE ₍₁₎ - P=10 bar	42,7	35,8	83,9	97,7	72,1	60,5	40,4

Una vez más, de forma general los mejores resultados parecen ser los correspondientes a la mayor presión estudiada, exceptuando la pureza de la corriente de salida¹⁴. Entre ambas mezclas resalta el etanol sintético, como era de esperarse. Sin embargo, los resultados entre el comportamiento del bioetanol comercial y el etanol sintético no muestran una diferencia sustancial, corroborándose que el etanol de origen biológico es apto para la reacción de reformado y la obtención de hidrógeno en el reactor de membrana catalítica que ha sido utilizado.

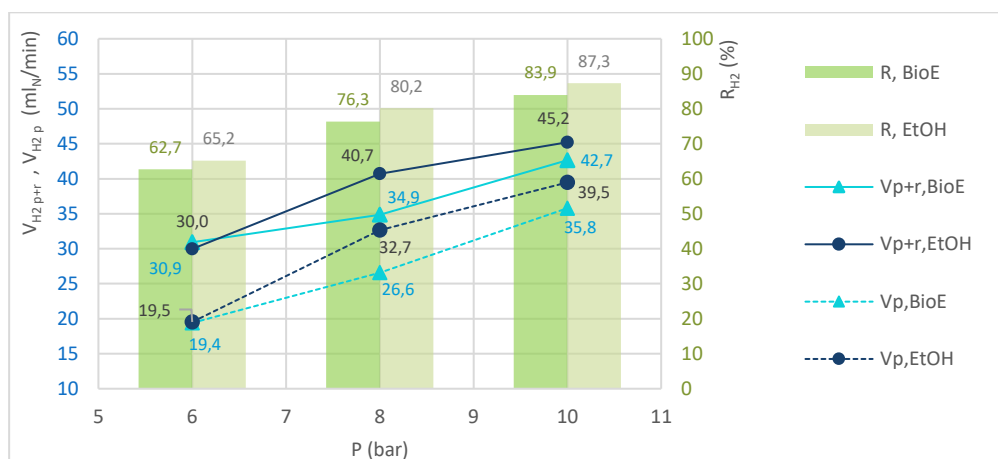


Figura 36. Influencia de la presión de reacción (P) en la tasa volumétrica de hidrógeno producido ($V_{H_2,p+r}$) y permeado ($V_{H_2,p}$) y en la recuperación de hidrógeno (R_{H_2} , eje secundario). S/C = 3, EtOH₍₀₎ y BioE₍₁₎

¹⁴ Tal como se ha planteado en el apartado VI.2, la porción de impurezas en el gas permeado se debe a un defecto de la membrana y no a las condiciones de operación del reactor.

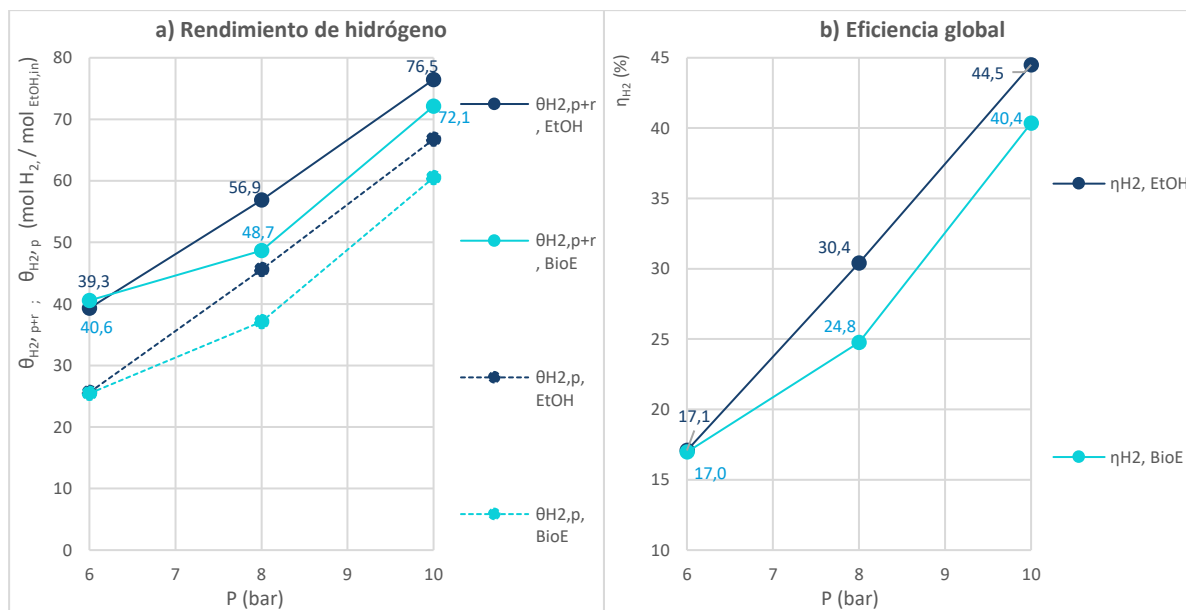


Figura 37. Influencia de la presión de reacción (P) en: a) Rendimiento de hidrógeno producido ($\vartheta_{H_2, p+r}$ y $\vartheta_{H_2, p}$), b) Eficiencia global (η_{H_2}). S/C = 3, EtOH₍₀₎ y BIO₍₁₎

Lo primero a resaltar es que el comportamiento del sistema es prácticamente idéntico a P = 6 bar, mientras que mayores diferencias se observan a presiones superiores.

La tasa volumétrica de hidrógeno total de salida (línea continua Figura 36) que se obtiene para estas muestras es muy similar a 6 bar ($30,0 - 30,9 \pm 0,1$ ml_N/min) y se va distanciando a presiones mayores, siendo siempre un poco mayor el volumen de hidrógeno total correspondiente al ensayo con el etanol sintético (a 10 bar: $45,2 \pm 0,1$ para el EtOH₍₀₎ vs $42,7 \pm 0,1$ ml_N/min para el BioE₍₁₎). La misma tendencia se cumple al analizar el hidrógeno permeado por la membrana (línea punteada), para lo cual el resultado a 10 bar ha sido $39,5 \pm 0,1$ ml_N/min de H₂ para el etanol sintético respecto $35,8 \pm 0,1$ ml_N/min de H₂ para el bioetanol comercial (resultados normalizados); aun cuando la selectividad al hidrógeno calculada para la membrana funcionando con BioE₍₁₎ ha sido superior para todas las presiones a la selectividad al hidrógeno de la membrana usando EtOH₍₀₎ (previo a la normalización).

El porcentaje de recuperación de hidrógeno (R_{H_2}) aumenta también conforme lo hace la presión y es superior siempre para la mezcla de etanol sintético (no más de 4% superior), lo cual es coherente con la diferencia en la producción de hidrógeno total. Estos resultados corroboran que la porción permeada es proporcional al hidrógeno producido durante la reacción de reformado, así como a la presión de la reacción.

Los resultados de la Figura 37 corroboran lo antes explicado: el rendimiento tanto de H₂ total producido como del permeado, es muy similar para ambas mezclas a presiones bajas, y se va distanciando a presiones mayores, obteniéndose mejores resultados para etanol sintético ($76,5 \pm 0,2\%$, P = 10 bar). La misma tendencia puede ser observada en los resultados de eficiencia global, alcanzando un valor máximo para el etanol sintético de $44,5 \pm 0,1$ % de recuperación de hidrógeno sobre el total de hidrógeno disponible en la alimentación. Sin embargo, los resultados reportados para el bioetanol comercial demuestran un excelente rendimiento, sólo un poco por debajo del reportado para el etanol sintético ($\vartheta_{H_2, p+r} = 72,1 \pm 0,2\%$ y $\eta_{H_2} = 40,4 \pm 0,1$ %, a P = 10 bar). La diferencia ha sido menor a 6%.

A modo de comparar el estado de equilibrio para la reacción de ESR para ambas mezclas, excluyendo la fase de separación de hidrógeno a través de la membrana, se presentan a continuación los resultados de la composición de la corriente reformada (%).

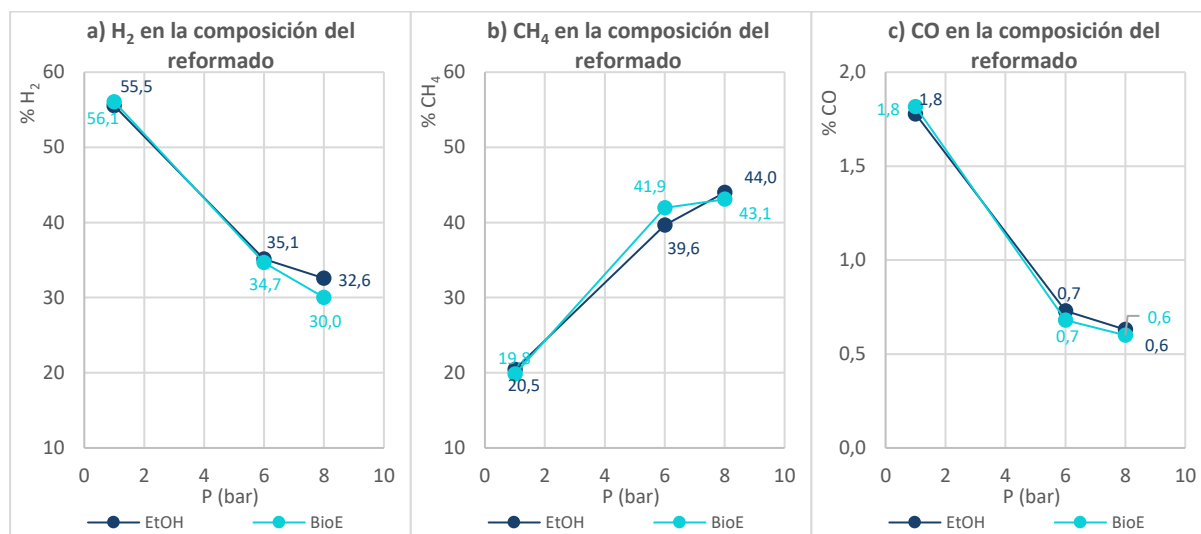


Figura 38. Influencia de la presión de reacción (P) en el hidrógeno, metano y óxido de carbono producido por la reacción de reformado (composición porcentual en el gas de salida). S/C = 3, EtOH₍₀₎ y BIO₍₁₎

Como es evidente, las diferencias entre el reformado del etanol sintético y el bioetanol comercial son despreciables, por lo cual, las impurezas que pueda contener el bioetanol no son relevantes para su reformado.

Siendo así, las pequeñas diferencias descritas con anterioridad para el rendimiento del reactor con ambas mezclas se focalizan entonces en el efecto de la membrana sobre el desarrollo de la reacción y su desempeño frente a ambos tipos de combustible. Sin embargo, no hay que olvidar que en los resultados de composición de la corriente permeada y la corriente retenida interviene el efecto de la microfisura de la membrana (defecto físico por el uso), a lo cual pueden atribuirse estas pequeñas diferencias entre el desempeño del etanol sintético y del bioetanol comercial. De igual forma, las diferencias son despreciables (menores a 6%)

Se presenta a continuación en la Figura 39 una comparación en términos de tasa volumétrica de los principales productos obtenidos del reformado del etanol sintético y el bioetanol, en las mismas condiciones de operación (P = 10 bar), con la membrana incluida en el sistema y sin ella. El efecto potencial de la membrana sobre la reacción de reformado se verifica tanto para el bioetanol como para el etanol sintético.

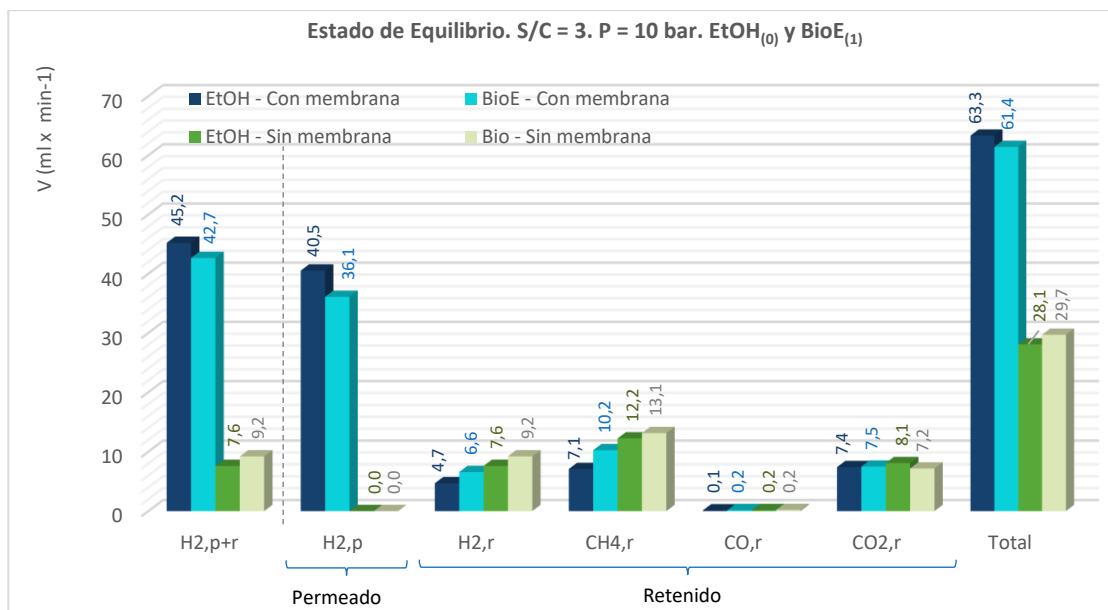


Figura 39. Comparación del rendimiento en términos de tasa volumétrica de los productos principales para ESR operando con membrana (barras azules) y sin membrana (barras verdes). $S/C = 3$. $P = 10$ bar. $\text{EtOH}_{(0)}$ y $\text{BioE}_{(1)}$

Ya que no se han reportado impurezas en las corrientes gaseosas de salida al estudiar el reformado de bioetanol, se afirma que éstas han sido reformadas, a las mismas condiciones de operación que el bioetanol, debido a la alta temperatura de reacción seleccionada, el contenido de agua sobre el valor estequiométrico, y a la actividad del catalizador y su selectividad para la formación de hidrógeno. Asimismo, el óxido de cerio presente en el soporte pudo haber sido determinante para la estabilidad del catalizador (durante las pruebas en estado de equilibrio) evitando su desactivación por deposición de carbono, por tener un papel importante en la presencia de oxígeno y la movilidad de OH sobre el soporte. Además, este componente hace que disminuya la acidez de la superficie, por lo que se inhiben algunas reacciones secundarias y se favorecen las reacciones de reformado.

De acuerdo a los resultados, se puede afirmar que el catalizador de Pd-Rh/CeO₂ es adecuado para el reformado de bioetanol comercial con un contenido de impurezas de entre 75-94%, siendo igual de eficiente que el etanol sintético, tomando ventaja de los beneficios económicos y ambientales que su uso conllevan. Comparando con estudios anteriores mencionados en la revisión bibliográfica, la tasa de producción de hidrógeno con el uso de bioetanol ha sido competitiva: 1,36 mol /min /kg_{cat} respecto a 1,30 obtenido en la investigación de Rossetti (2015) [15] y un rendimiento de 3,6 mol de hidrógeno permeado respecto a 1,4 obtenido en el mismo sistema, durante la investigación de López (2012) [90], donde la configuración del reactor de reformado estaba en serie con las membranas (no como un reactor catalítico de membranas).

A vistas del estudio estático, el etanol sintético y el bioetanol se comportan de manera semejante en la unidad de reformado utilizada. Faltaría por comprobar el rendimiento del sistema bajo condiciones dinámicas, ajustando los parámetros operativos a fin de asegurar una relación óptima entre la conversión y la desactivación del catalizador.

CAPÍTULO VII. CONCLUSIÓN

Debido a la contaminación ambiental causada por la utilización de combustibles fósiles, se han abierto las puertas al estudio de combustibles alternativos para la obtención de hidrógeno (para alimentar pilas de combustible tipo PEM). En esta misma línea resalta el reformado con vapor de agua de combustibles, utilizando materias derivadas de la biomasa, como es el caso del etanol. El uso de bioalcoholes en la alimentación directa del reactor, y entre ellos, el bioetanol bruto, es un tema relativamente reciente, que tiene gran interés por sus beneficios medioambientales y energéticos. El término bruto implica limitar las etapas de purificación, que es una de las fases más impactantes en su producción, pasando a ser un proceso más sostenible y eficaz para una aplicación industrial.

Durante el desarrollo del presente trabajo se ha venido describiendo teóricamente y evaluando de forma experimental el proceso de reformado con vapor de agua de etanol sintético y bioetanol comercial, llevado a cabo sobre un catalizador de Pd-Rh/CeO₂ (1,3 g_{Cat}) y la separación conjunta del hidrógeno de la corriente reformada mediante el uso de cuatro membranas selectivas al hidrógeno de Pd-Ag/PSS, que forman parte del reactor catalítico de membrana.

Después de describir el comportamiento esperado, en estado estacionario, del sistema objeto de estudio, se han presentado los escenarios de experimentación con el bioetanol comercial, que constan básicamente en la combinación de diferentes condiciones para la composición de la mezcla de entrada y presión de la reacción. Para la composición de la mezcla de entrada, en términos de moles de agua respecto a los moles de carbono (relación *Steam/Carbon*) se ha experimentado con tres valores sobre el valor estequiométrico: 1,6; 2,0 y 3,0; mientras que para la presión de la reacción (presión del gas reformado, anterior a la membrana selectiva) se han establecido los siguientes valores: 6 bar, 8 bar y 10 bar. Estas mismas condiciones de presión y únicamente la relación S/C = 3, han sido fijadas como condiciones de operación a evaluar sobre el reformado de etanol sintético. Las demás variables, tales como la temperatura (650 °C) y el caudal de entrada bombeado al sistema (100 µl/min de mezcla líquida de combustible, valor nominal) se han mantenido constantes y no fueron objeto de estudio de la presente investigación.

Mediante la medición de la composición y el caudal de las corrientes de salida gaseosas (gas reformado, corriente permeada y corriente retenida) en condiciones de estado estacionario, se verificó el correcto cierre del balance de masa. Los caudales molares de H₂, CO, CO₂, CH₄, y CH₃CH₂OH, en el efluente del reactor fueron calculados mediante el análisis cromatográfico y la medición del caudal volumétrico, haciendo uso de un caudalímetro de burbujas. La conversión del etanol en las condiciones experimentales fue siempre completa; asimismo, las cantidades de otros compuestos, como acetona (CH₃COCH₃), etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄), acetileno (C₂H₂), metanol (CH₃OH), a la salida del reactor han sido siempre nulas.

El desempeño de la reacción dentro del reactor se ha evaluado concretamente en términos de tasa volumétrica de hidrógeno producido ($V_{H_2,p+r}$) y permeado ($V_{H_2,p}$), el porcentaje de recuperación de hidrógeno (R_{H_2}), el rendimiento del hidrógeno en función al etanol de entrada al reactor ($\theta_{H_2,p+r}$ y $\theta_{H_2,p}$), la pureza de la corriente permeada (R_{H_2}) y la eficiencia global del sistema, comparando el hidrógeno permeado con el hidrógeno disponible en la entrada del reactor (η_{H_2}). De esta forma ha sido posible comparar los resultados en función de las dos variables estudiadas: relación S/C y presión de la reacción, para así establecer las condiciones óptimas para este sistema en concreto y dar respuesta a las tendencias observadas.

De forma general, la evaluación del bioetanol en el reactor catalítico de membrana ha demostrado que los escenarios de experimentación a $P = 10$ bar son más favorables en todos los parámetros estudiados, y entre dichos escenarios, resalta de manera especial la mezcla BioE₍₁₎ correspondiente a una relación S/C igual a 3. Por otro lado, los resultados más desfavorables en todos los casos fueron encontrados para la condición de menor presión ($P = 6$ bar). Aun así, la diferencia en la eficiencia global observada con la presión es mucho más evidente que la diferencia de resultados presentada para la variabilidad de valores de S/C: aun cuando el agua propicia las reacciones de ESR, MSR y WGS, si la relación S/C supera el valor estequiométrico de 1,5 la presión parcial de H₂O aumenta a expensas de la disminución de la presión parcial de H₂ dentro del reactor; por lo tanto, la fuerza promotora del permeado de H₂ a través de la membrana se hace menor y los efectos de S/C se balancean.

De esta forma, se tiene que el mayor valor de eficiencia ha sido $40,4 \pm 0,1\%$ y corresponde tanto para la mezcla BioE₍₁₎ y BioE₍₂₎ a $P = 10$ bar, y este valor es sólo un poco superior al obtenido para la muestra BioE₍₃₎ a $P = 10$ bar ($39,9 \pm 0,1\%$). Los resultados para las otras presiones estudiadas son notablemente inferiores. En concordancia con lo anterior, el mejor resultado para el rendimiento de hidrógeno permeado ha sido $60,5 \pm 0,2\%$ para la mezcla BioE₍₁₎ y $P = 10$ bar (lo que equivale 3,6 mol de H₂ permeado por cada mol de etanol en la entrada del reactor).

En cuanto a la recuperación de hidrógeno (parte del hidrógeno producido mediante el reformado que es permeado por la membrana) los resultados son muy semejantes a presiones iguales, independientemente de la relación S/C. Se tiene entonces que los porcentajes mayores de recuperación se obtienen cuando la presión es mayor, resultando en valores entre 84 y 86%, mientras que a menores presiones los resultados descienden hasta 60-65%.

Aun cuando los mejores resultados en la corriente permeada se encuentran para las presiones mayores en el rango estudiado y casi de manera independiente de la relación S/C, al evaluar el desarrollo de la reacción de reformado sobre el catalizador de Pd-Rh/CeO₂, limitando la etapa de separación de H₂ (cerrando la salida permeada de la membrana) las condiciones de funcionamiento recomendadas son bajas presiones ($P = 1$ bar, por el principio de Le Châtelier) y exceso de agua en la alimentación (S/C = 3) para promover el reformado de metano y la reacción WGS. Se ha obtenido un porcentaje máximo de hidrógeno en la salida reformada de $56,1\% \pm 0,2\%$.

Con estos resultados queda demostrado que el comportamiento de la reacción de reformado se ve modificado cuando ésta ocurre en un reactor catalítico de membrana. Además se corroboran los dos mecanismos típicos del reactor de membrana descritos en el marco teórico: (i) a mayor diferencia entre la presión parcial de H₂ a ambos lados de la membrana, mayor es la fuerza impulsora del permeado (Ley de Sieverts), y (ii) cuando se favorece la permeación del hidrógeno a través de la membrana, la reacción de ESR se ve desplazada hacia los productos. Este efecto de desplazamiento resultó ser más relevante que el efecto perjudicial causado por la termodinámica (Principio de Le Châtelier) por lo que se observa una tendencia global creciente con la presión (en el rango estudiado) del rendimiento de hidrógeno obtenido y la eficiencia global del sistema. Los sistemas de membranas son muy atractivos porque permiten separaciones en procesos químicos industriales de una manera eficiente, compacta y relativamente sencilla (a la misma temperatura).

La comparación entre los resultados anteriores y el comportamiento de la reacción, en estado de equilibrio, cuando se emplea etanol sintético, demuestra que las tendencias en el reformado de ambos combustibles son muy semejantes: una vez más los mejores resultados se observan para la mayor presión estudiada, y entre ambos combustibles resalta el etanol sintético, como era de

esperarse. Los mejores resultados para etanol sintético han sido (a $P = 10\text{bar}$): rendimiento total de $76,5 \pm 0,2\%$, y eficiencia global $44,5 \pm 0,1\%$. Sin embargo, los resultados reportados para el bioetanol comercial demuestran un excelente rendimiento, sólo un poco por debajo del reportado para el etanol sintético ($\theta_{\text{H}_2, \text{p+r}} = 72,1 \pm 0,2\%$ y $\eta_{\text{H}_2} = 40,4 \pm 0,1\%$, a $P = 10\text{ bar}$). La diferencia ha sido menor a 6%. Los resultados han sido competitivos respecto a los anteriores reportados en la literatura.

Los resultados no muestran una diferencia sustancial, corroborándose que el etanol de origen biológico (75 a 94% puro) es apto para su reformado y la obtención de hidrógeno en el reactor de membrana catalítica que ha sido utilizado, ya que las impurezas que pueda contener se reforman junto con el etanol, por lo que no son relevantes, al menos en el análisis estático. Por ello se puede afirmar que no se requiere usar etanol con alto grado de pureza para el ESR sobre un sistema semejante al estudiado; una destilación simple rápida para eliminar los azúcares y otras sustancias no volátiles del material de alimentación parece ser suficiente, tomando ventaja de los beneficios económicos y ambientales que esto conlleva. Faltaría por comprobar el rendimiento del sistema bajo condiciones dinámicas.

Entre las limitaciones que se han presentado durante la experimentación se puede mencionar la condición actual no 100% selectiva al hidrógeno de la membrana utilizada en la unidad del reformado. La corriente permeada presenta un contenido diferente a hidrógeno no mayor a 9%, lo cual no es crítico, pero limitaría el uso al que se quiera destinar. Por ejemplo, queda restringido su uso para la pilas de combustible tipo PEM. El comportamiento actual de la membrana puede asemejarse a las eficiencias mostradas por membranas comerciales de cerámica sobre soportes de alúmina. Este tipo de membranas comerciales tienen un menor costo en el mercado, por lo que su uso a nivel industrial también podría presentar ciertas ventajas en frente a las de Pd-Ag/PSS.

Asimismo, ya que la temperatura de reacción estuvo restringida por el sistema utilizado a un máximo de 650°C , se ha limitado la conversión de CH_4 a través del reformado de metano (R. 3) dando lugar a una mayor presencia de éste en los productos, lo que además se traduce en una menor producción de H_2 . Este hecho condiciona la comparación de los resultados con otros estudios. Sin embargo, la temperatura seleccionada ha resultado ser favorable para obtener la conversión completa de etanol.

Como futuras líneas de investigación, el enfoque energético que se ha dado al desarrollo de esta investigación debe ser complementado en un futuro con un enfoque mayormente ambiental y también económico, dirigido a describir el proceso de producción del bioetanol de acuerdo a diferentes materias primas a fin de proponer vías de optimización de las etapas más impactantes. Asimismo, habría que investigar más a fondo los efectos a largo plazo de las impurezas que pueda contener el biocombustible bruto en el desempeño del sistema. De esta forma, se completaría el análisis de la viabilidad de esta tecnología, con un objetivo industrial, intentando alcanzar un desarrollo sostenible.

Dentro de las mejoras tecnológicas aún queda un amplio camino que explorar hacia el desarrollo de la economía del hidrógeno, así como dentro del sector de los biocombustibles, como es el caso del etanol, siendo necesario incrementar de manera significativa su producción mediante el uso de procesos innovadores, tecnologías y materias primas que sean competitivas y respetuosas con el medio ambiente. Esto quiere decir que la perspectiva industrial hacia la explotación de etanol como fuente de energía neutra en CO_2 debe incluir un análisis de sensibilidad de los principales parámetros de decisión en el sistema de producción del combustible, dirigido a disolver los obstáculos del desarrollo a nivel industrial como la integración con el proceso posterior de obtención de hidrógeno.

CAPÍTULO VIII. REFERENCIAS

- [1] International Energy Agency, "Energy and Climate Change - World Energy Outlook Special Report," *World Energy Outlook Spec. Rep.*, pp. 1–200, 2015.
- [2] Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, "Conférence des Nations Unies sur les Changements Climatiques COP21-CMP11," *Paris2015 Un Climate Change Conference*, 2015. [Online]. Available: <http://www.cop21.gouv.fr/en/what-was-cop21/>.
- [3] A. Hedayati, O. Le Corre, B. Lacarrière, and J. Llorca, "Exergetic study of catalytic steam reforming of bio-ethanol over Pd-Rh/CeO₂ with hydrogen purification in a membrane reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 8, pp. 3574–3581, 2015.
- [4] I. Rossetti, M. Compagnoni, and M. Torli, "Process simulation and optimisation of H₂ production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. 1. Thermodynamic and kinetic analysis," *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 1024–1035, Dec. 2015.
- [5] R. M. Navarro, M. A. Peña, and J. L. G. Fierro, "Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 10, pp. 3952–91, Oct. 2007.
- [6] H. Lim, Y. Gu, and S. T. Oyama, "Reaction of primary and secondary products in a membrane reactor: Studies of ethanol steam reforming with a silica–alumina composite membrane," *J. Memb. Sci.*, vol. 351, no. 1–2, pp. 149–159, Apr. 2010.
- [7] V. a. Kirillov, V. D. Meshcheryakov, V. a. Sobyenin, V. D. Belyaev, Y. I. Amosov, N. a. Kuzin, and a. S. Bobrin, "Bioethanol as a promising fuel for fuel cell power plants," *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 42, no. 1, pp. 1–11, 2008.
- [8] H. Song and U. S. Ozkan, "Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility," *J. Catal.*, vol. 261, no. 1, pp. 66–74, 2009.
- [9] V. Mas, M. L. Bergamini, G. Baronetti, N. Amadeo, and M. Laborde, "A kinetic study of ethanol steam reforming using a nickel based catalyst," *Top. Catal.*, vol. 51, no. 1–4, pp. 39–48, 2008.
- [10] Z. Khila, N. Hajjaji, M.-N. Pons, V. Renaudin, and A. Houas, "A comparative study on energetic and exergetic assessment of hydrogen production from bioethanol via steam reforming, partial oxidation and auto-thermal reforming processes," *Fuel Process. Technol.*, vol. 112, pp. 19–27, Aug. 2013.
- [11] F. Dalena and A. Basile, "Bioalcohol Production," in *Alcohols and bioalcohols. Characteristics, Production and Uses*, A. Basile and F. Dalena, Eds. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2015, pp. 1–23.
- [12] P. Ramírez de la Piscina and N. Homs, "Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes).," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 11, pp. 2459–2467, 2008.
- [13] "INEOS Bio." [Online]. Available: <http://www.ineos.com/businesses/ineos-bio>. [Accessed: 02-May-2016].
- [14] "Beta Renewables." [Online]. Available: <http://betarenewables.neencloud.it/proesa/what-is>. [Accessed: 28-Feb-2016].
- [15] I. Rossetti, J. Lasso, M. Compagnoni, G. De Guido, and L. Pellegrini, "H₂ production from bioethanol and its use in fuel-cells," *Chemical Engineering Transactions*, vol. 43. Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC, Dip. Chimica, Università Degli Studi di Milano, INSTM Unit Milano-Università, CNR-ISTM, via Golgi 19, Milan, Italy, pp. 229–234, 2015.
- [16] D. Pimentel, "Ethanol Fuels: Energy Balance, Economics, and Environmental Impacts Are Negative," *Nat. Resour. Res.*, vol. 12, no. 2, pp. 127–134, 2003.
- [17] P. Côté, C. Roy, and N. Bernier, "Energy Reduction in the Production of Ethanol by Membrane Dehydration," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 1, pp. 110–120, 2009.
- [18] J. C. Vargas, S. Libs, A.-C. Roger, and A. Kiennemann, "Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol," *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 417–425,

Oct. 2005.

- [19] A. J. Akande, R. O. Idem, and A. K. Dalai, "Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 287, no. 2, pp. 159–175, Jun. 2005.
- [20] A. Le Valant, A. Garron, N. Bion, F. Epron, and D. Duprez, "Hydrogen production from raw bioethanol over Rh/MgAl₂O₄ catalyst: Impact of impurities: Heavy alcohol, aldehyde, ester, acid and amine," *Catal. Today*, vol. 138, no. 3–4, pp. 169–174, Nov. 2008.
- [21] A. Le Valant, F. Can, N. Bion, D. Duprez, and F. Epron, "Hydrogen production from raw bioethanol steam reforming: Optimization of catalyst composition with improved stability against various impurities [2]," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 5015–5020, May 2010.
- [22] A. Le Valant, N. Bion, F. Can, D. Duprez, and F. Epron, "Preparation and characterization of bimetallic Rh-Ni/Y₂O₃-Al₂O₃ for hydrogen production by raw bioethanol steam reforming: influence of the addition of nickel on the catalyst performances and stability," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 97, no. 1, pp. 72–81, 2010.
- [23] A. Le Valant, A. Garron, N. Bion, D. Duprez, and F. Epron, "Effect of higher alcohols on the performances of a 1%Rh/ MgAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst for hydrogen production by crude bioethanol steam reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 311–318, Jan. 2011.
- [24] J. Rass-Hansen, R. Johansson, M. Møller, and C. H. Christensen, "Steam reforming of technical bioethanol for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 17, pp. 4547–4554, Sep. 2008.
- [25] P. K. Seelam, S. Liguori, A. Iulianelli, P. Pinacci, V. Calabrò, M. Huuhtanen, R. Keiski, V. Piemonte, S. Tosti, M. De Falco, and A. Basile, "Hydrogen production from bio-ethanol steam reforming reaction in a Pd/PSS membrane reactor," *Catal. Today*, vol. 193, no. 1, pp. 42–48, Oct. 2012.
- [26] S. Yun and S. Ted Oyama, "Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review," *J. Memb. Sci.*, vol. 375, no. 1–2, pp. 28–45, Jun. 2011.
- [27] International Energy Agency (IEA), "Key World Energy Statistics 2015," 2015.
- [28] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2015," 2015.
- [29] International Energy Agency (IEA), "Tracking Clean Energy Progress 2015," Paris, 2015.
- [30] B. Suresh, R. Gubler, Y. Yamaguchi, and X. He, "Chemical Economics Handbook," 2015.
- [31] US DOE (U.S. Department of Energy), "Fuel Cell Technologies Market Report," Washington, DC, 2014.
- [32] International Energy Agency (IEA), "Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells," Paris, 2015.
- [33] EEA (European Environment Agency), "Atmospheric Greenhouse Gas Concentrations," 2015.
- [34] European Commission (EC); Joint Research Centre (JRC)/PBL Netherlands Environmental and Assessment Agency, "Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR)," Brussels, 2014.
- [35] Comisión Europea. Dirección General de Investigación, "La Energía del hidrógeno y las Pilas de combustible. Una visión para el futuro," Bruselas, 2003.
- [36] A. Zuttel, A. Remhof, A. Borgschulte, and O. Friedrichs, "Hydrogen: the future energy carrier," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, no. 1923, pp. 3329–3342, 2010.
- [37] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies," *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, Jan. 2009.
- [38] International Energy Agency, "Hydrogen Production and Storage. R&D Priorities and Gaps," *Hydrog. Implement. Agreem.*, 2006.
- [39] J. R. Bartels, M. B. Pate, and N. K. Olson, "An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 16, pp. 8371–8384, 2010.
- [40] J. Llorca, V. Cortés, N. J. Divins, R. Olivera, and E. Taboada, "Hydrogen from Bioethanol," in *Renewable*

- Hydrogen Technologies*, L. M. Gandía, G. Arzamendi, and P. M. Diéguez, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2013, pp. 135–169.
- [41] N. Jiménez Divins, “Catalytic hydrogen production over RhPd/CeO₂ catalysts and CO purification over Au/TiO₂ catalysts,” Universitat Politècnica de Catalunya, 2015.
- [42] Florida Solar Energy Center and D. Block, “Hydrogen: Automotive Fuel of the Future,” *IEEE Power Energy*, vol. Vol. 2, no. N°6, p. 43, 2004.
- [43] M. Wang, “Fuel choices for fuel-cell vehicles: well-to-wheels energy and emission impacts,” *J. Power Sources*, vol. 112, no. 1, pp. 307–321, Oct. 2002.
- [44] EG&G Services; Parsons Inc.; Science Applications International Corporation, *Fuel cell handbook*, Fifth Edit. Morgantown WV: U.S. Dept. of Energy; Office of Fossil Energy; National Energy Technology Laboratory, 2000.
- [45] V. Palma, A. Ricca, M. Martino, D. Barba, and P. Ciambelli, “Alcohols and Bioalcohols and Bioalcohols derived Hydrogen in fuel cells,” in *Alcohols and bioalcohols. Characteristics, Production and Uses*, A. Basile and F. Dalena, Eds. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2015, pp. 133–167.
- [46] A. Jarauta, “Modelització d’una pila de combustible tipus PEM mitjançant el Mètode dels Elements Finitis,” Escola Tècnica Superior d’Enginyeria Industrial de Barcelona - UPC, 2010.
- [47] US DOE (U.S. Department of Energy), “Comparison of Fuel Cell Technologies,” *Energy Efficiency & Renewable Energy*, 2011. [Online]. Available: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/fc_comparison_chart.pdf. [Accessed: 23-Jun-2016].
- [48] L. Hernández and V. Kafarov, “Use of bioethanol for sustainable electrical energy production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 16, pp. 7041–7050, Aug. 2009.
- [49] P. D. I. into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells Vaidya and A. E. Rodrigues, “Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells,” *Chem. Eng. J.*, vol. 117, no. 1, pp. 39–49, Mar. 2006.
- [50] R. Koch, E. López, N. J. Divins, M. Allué, A. Jossen, J. Riera, and J. Llorca, “Ethanol catalytic membrane reformer for direct PEM FC feeding,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 14, pp. 5605–5615, 2013.
- [51] “Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte.” Diario Oficial de la Unión Europea, p. L 123/42, 2003.
- [52] A. Demirbas, “Producing and Using Bioethanol as an Automotive Fuel,” *Energy Sources*, vol. 2, no. 4, pp. 391–401, 2007.
- [53] F. Joensen and J. R. Rostrup-Nielsen, “Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 105, no. 2, pp. 195–201, 2002.
- [54] “Deulep. Les Métiers de L’Alcool.” [Online]. Available: <http://www.deulep.fr/>.
- [55] N. N. Nichols and R. J. Bothast, “Production of ethanol from grain,” in *Genetic Improvement of Bioenergy Crops*, National Center for Agricultural Utilization Research Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, 1815 North University Street, Peoria, IL 61604, United States: Springer New York, 2008, pp. 75–88.
- [56] J. Goldemberg, “Ethanol for a sustainable energy future,” *Science*, vol. 315, no. 5813, pp. 808–10, Feb. 2007.
- [57] M. Vohra, J. Manwar, R. Manmode, S. Padgilwar, and S. Patil, “Bioethanol production: Feedstock and current technologies,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 573–584, Mar. 2014.
- [58] M. Ni, D. Y. C. Leung, and M. K. H. Leung, “A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 15, pp. 3238–3247, Oct. 2007.
- [59] L. E. Arteaga, L. M. Peralta, V. Kafarov, Y. Casas, and E. Gonzales, “Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system,” *Chem. Eng. J.*, vol. 136, no. 2–3, pp. 256–266, Mar. 2008.

- [60] J. Rass-Hansen, C. H. Christensen, J. Sehested, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, and S. Dahl, "Renewable hydrogen: carbon formation on Ni and Ru catalysts during ethanol steam-reforming," *Green Chem.*, vol. 9, no. 9, p. 1016, Aug. 2007.
- [61] J. Llorca and A. Hedayati, "Alcohols and Bio-alcohols Steam and Autothermal Reforming in a Membrane Reactor," in *Alcohols and bioalcohols. Characteristics, Production and Uses*, A. Basile and F. Dalena, Eds. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2015, pp. 181–204.
- [62] A. Fatsikostas, "Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts," *J. Catal.*, vol. 225, no. 2, pp. 439–452, Jul. 2004.
- [63] M. Benito, J. L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, and L. Daza, "Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production," *J. Power Sources*, vol. 151, pp. 11–17, Oct. 2005.
- [64] V. M. García, E. López, M. Serra, and J. Llorca, "Dynamic modeling of a three-stage low-temperature ethanol reformer for fuel cell application," *J. Power Sources*, vol. 192, no. 1, pp. 208–215, Jul. 2009.
- [65] D. A. Morgenstern and J. P. Fornango, "Low-Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation," *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 4, pp. 1708–1716, Jul. 2005.
- [66] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, and N. Amadeo, "Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 98, no. 1–2, pp. 61–68, Mar. 2004.
- [67] L. V Mattos, G. Jacobs, B. H. Davis, and F. B. Noronha, "Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 7, pp. 4094–123, Jul. 2012.
- [68] F. Frusteri and G. Bonura, "Hydrogen production by steam reforming of alcohols in conventional reactors," in *Alcohols and bioalcohols. Characteristics, Production and Uses*, A. Basile and F. Dalena, Eds. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2015, pp. 167–180.
- [69] C. Graschinsky, M. Laborde, N. Amadeo, A. Le Valant, N. Bion, F. Epron, and D. Duprez, "Ethanol Steam Reforming over Rh (1 %) MgAl₂O₄ / Al₂O₃ : A Kinetic Study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 49, pp. 12383–12389, 2010.
- [70] F. Frusteri and S. Freni, "Bio-ethanol, a suitable fuel to produce hydrogen for a molten carbonate fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 200–209, Nov. 2007.
- [71] J. SUN, X. QIU, F. WU, and W. ZHU, "from steam reforming of ethanol at low temperature over , and catalysts for fuel-cell application," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 437–445, Mar. 2005.
- [72] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, and P. R. de la Piscina, "Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming," *J. Catal.*, vol. 209, no. 2, pp. 306–317, Jul. 2002.
- [73] P. Ramírez de la Piscina and N. Homs, "Ethanol Reformation to Hydrogen," in *Alcoholic Fuels*, S. Minter, Ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.
- [74] C. Diagne, H. Idriss, and A. Kiennemann, "Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 3, no. 12, pp. 565–571, Dec. 2002.
- [75] F. Auprêtre, C. Descorme, and D. Duprez, "Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 3, no. 6, pp. 263–267, Jun. 2002.
- [76] V. Nichele, M. Signorello, F. Pinna, F. Menegazzo, I. Rossetti, G. Cruciani, G. Cerrato, and A. Di Michele, "Ni/ZrO₂ catalysts in ethanol steam reforming: Inhibition of coke formation by CaO-doping," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150–151, pp. 12–20, May 2014.
- [77] V. Dal Santo, A. Gallo, A. Naldoni, M. Guidotti, and R. Psaro, "Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production," *Catal. Today*, vol. 197, no. 1, pp. 190–205, Dec. 2012.
- [78] M. Sanchez-Sanchez, R. Navarro, and J. Fierro, "Ethanol steam reforming over Ni/MxOyNi/MxOy–Al₂O₃Al₂O₃ (M=CeM=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 10–11, pp. 1462–1471, Jul. 2007.
- [79] C. Melchor-Hernández, A. Gómez-Cortés, and G. Díaz, "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel supported on La-modified alumina catalysts prepared by sol–gel," *Fuel*, vol. 107, pp. 828–835, May 2013.

- [80] J. Bussi, M. Musso, S. Veiga, N. Bespalko, R. Faccio, and A.-C. Roger, "Ethanol steam reforming over NiLaZr and NiCuLaZr mixed metal oxide catalysts," *Catal. Today*, vol. 213, pp. 42–49, Sep. 2013.
- [81] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, G. Bonura, and S. Cavallaro, "Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 15, pp. 2193–2199, Dec. 2006.
- [82] P. Bichon, G. Haugom, H. J. Venvik, A. Holmen, and E. A. Blekkan, "Steam Reforming of Ethanol Over Supported Co and Ni Catalysts," *Top. Catal.*, vol. 49, no. 1–2, pp. 38–45, Jul. 2008.
- [83] S. Cavallaro, N. Mondello, and S. Freni, "Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1–2, pp. 198–204, 2001.
- [84] J. Llorca, P. R. de la Piscina, J.-A. Dalmon, J. Sales, and N. Homs, "CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 43, no. 4, pp. 355–369, Jul. 2003.
- [85] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.-L. G. Fierro, and P. Ramírez de la Piscina, "Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol," *J. Catal.*, vol. 222, no. 2, pp. 470–480, 2004.
- [86] H. Song, L. Zhang, and U. S. Ozkan, "Investigation of the Reaction Network in Ethanol Steam Reforming over Supported Cobalt Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 19, pp. 8984–8989, 2010.
- [87] H. Song, X. Bao, C. Hadad, and U. S. Ozkan, "Adsorption/Desorption Behavior of Ethanol Steam Reforming Reactants and Intermediates over Supported Cobalt Catalysts," *Catal. Letters*, vol. 141, no. 1, pp. 43–53, 2011.
- [88] H. Wang, J. Ye, Y. Liu, Y. Li, and Y. Qin, "Steam reforming of ethanol over Co₃O₄/CeO₂ catalysts prepared by different methods," *Catal. Today*, vol. 129, no. 3–4, pp. 305–312, Dec. 2007.
- [89] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, and F. Frusteri, "Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 249, no. 1, pp. 119–128, Aug. 2003.
- [90] E. López, N. J. Divins, and J. Llorca, "Hydrogen production from ethanol over Pd-Rh/CeO₂ with a metallic membrane reactor," *Catal. Today*, vol. 193, no. 1, pp. 145–150, 2012.
- [91] J. Zhang, Z. Zhong, X.-M. Cao, P. Hu, M. B. Sullivan, and L. Chen, "Ethanol Steam Reforming on Rh Catalysts: Theoretical and Experimental Understanding," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 2, pp. 448–456, Feb. 2014.
- [92] M. Dan, L. Senila, M. Roman, M. Mihet, and M. D. Lazar, "From wood wastes to hydrogen – Preparation and catalytic steam reforming of crude bio-ethanol obtained from fir wood," *Renew. Energy*, vol. 74, pp. 27–36, Feb. 2015.
- [93] L. Hernández and V. Kafarov, "Process integration of bioethanol from sugar cane and hydrogen production," *J. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 15, pp. 2015–2019, 2007.
- [94] W. Jamsak, P. L. Douglas, E. Croiset, R. Suwanwarangkul, N. Laosiripojana, S. Charojrochkul, and S. Assabumrungrat, "Design of a thermally integrated bioethanol-fueled solid oxide fuel cell system integrated with a distillation column," *J. Power Sources*, vol. 187, no. 1, pp. 190–203, Feb. 2009.
- [95] F. Díaz Alvarado and F. Gracia, "Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation," *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 2, pp. 649–657, 2010.
- [96] I. Rossetti, M. Compagnoni, and M. Torli, "Process simulation and optimization of H₂ production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. 2. Process analysis and optimization," *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 1036–1044, Aug. 2015.
- [97] A. Akande, A. Aboudheir, R. Idem, and A. Dalai, "Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃/Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 12, pp. 1707–1715, Sep. 2006.
- [98] V. Nichele, M. Signoretto, F. Menegazzo, I. Rossetti, and G. Cruciani, "Hydrogen production by ethanol

- steam reforming: Effect of the synthesis parameters on the activity of Ni/TiO₂ catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 9, pp. 4252–4258, Mar. 2014.
- [99] I. Rossetti, J. Lasso, V. Nichele, M. Signoretto, E. Finocchio, G. Ramis, and A. Di Michele, "Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150–151, pp. 257–267, May 2014.
- [100] I. Rossetti, C. Biffi, C. L. Bianchi, V. Nichele, M. Signoretto, F. Menegazzo, E. Finocchio, G. Ramis, and A. Di Michele, "Ni/SiO₂ and Ni/ZrO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 117–118, pp. 384–396, May 2012.
- [101] I. Rossetti, J. Lasso, E. Finocchio, G. Ramis, V. Nichele, M. Signoretto, and A. Di Michele, "TiO₂-supported catalysts for the steam reforming of ethanol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 477, pp. 42–53, May 2014.
- [102] A. Basile, "Hydrogen Production Using Pd-based Membrane Reactors for Fuel Cells," *Top. Catal.*, vol. 51, no. 1–4, pp. 107–122, Oct. 2008.
- [103] D. Mendes, S. Tosti, F. Borgognoni, A. Mendes, and L. M. Madeira, "Integrated analysis of a membrane-based process for hydrogen production from ethanol steam reforming," *Catal. Today*, vol. 156, no. 3–4, pp. 107–117, Oct. 2010.
- [104] F. Gallucci and A. Basile, "Pd–Ag membrane reactor for steam reforming reactions: A comparison between different fuels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 6, pp. 1671–1687, 2008.
- [105] D. Montané, E. Bolshak, and S. Abelló, "Thermodynamic analysis of fuel processors based on catalytic-wall reactors and membrane systems for ethanol steam reforming," *Chem. Eng. J.*, vol. 175, pp. 519–533, Nov. 2011.
- [106] T. L. Ward and T. Dao, "Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 153, no. 2, pp. 211–231, 1999.
- [107] S. Adhikari and S. Fernando, "Hydrogen Membrane Separation Techniques," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 3, pp. 875–881, Feb. 2006.
- [108] G. Q. Lu, J. C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R. H. Williams, and T. Kreutz, "Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 314, no. 2, pp. 589–603, Oct. 2007.
- [109] N. W. Ockwig and T. M. Nenoff, "Membranes for hydrogen separation," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 10, pp. 4078–110, Oct. 2007.
- [110] A. Basile, F. Gallucci, and S. Tosti, "Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes," *Membr. Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 255–323, 2008.
- [111] A. Iulianelli and A. Basile, "Hydrogen production from ethanol via inorganic membrane reactors technology: a review," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 3, p. 366, May 2011.
- [112] H. Gao, Y. . Lin, Y. Li, and Z. Baoquan, "Chemical Stability and Its Improvement of Palladium-Based Metallic Membranes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 22, pp. 6920–6930, 2004.
- [113] A. Iulianelli and A. Basile, "An experimental study on bio-ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. Part I: Temperature and sweep-gas flow configuration effects," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 3170–3177, Apr. 2010.
- [114] A. Iulianelli, S. Liguori, T. Longo, S. Tosti, P. Pinacci, and A. Basile, "An experimental study on bio-ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. Part II: Reaction pressure, sweep factor and WHSV effects," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 3159–3164, Apr. 2010.
- [115] C.-Y. Yu, D.-W. Lee, S.-J. Park, K.-Y. Lee, and K.-H. Lee, "Study on a catalytic membrane reactor for hydrogen production from ethanol steam reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 7, pp. 2947–2954, Apr. 2009.
- [116] W.-H. Lin and H.-F. Chang, "A study of ethanol dehydrogenation reaction in a palladium membrane reactor," *Catal. Today*, vol. 97, no. 2–3, pp. 181–188, Oct. 2004.
- [117] D. D. Papadimas, S. H. D. Lee, M. Ferrandon, and S. Ahmed, "An analytical and experimental investigation

- of high-pressure catalytic steam reforming of ethanol in a hydrogen selective membrane reactor☆” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2004–2017, Mar. 2010.
- [118] S. J. Khatib and S. T. Oyama, “Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD),” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 111, pp. 20–42, 2013.
 - [119] A. K. Prabhu and S. T. Oyama, “Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases,” *J. Memb. Sci.*, vol. 176, no. 2, pp. 233–248, 2000.
 - [120] S. T. Oyama and P. Hacıoğlu, “The boundary between simple and complex descriptions of membrane reactors: The transition between 1-D and 2-D analysis,” *J. Memb. Sci.*, vol. 337, no. 1, pp. 188–199, 2009.
 - [121] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, and S. Cavallaro, “H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts,” *Catal. Commun.*, vol. 5, no. 10, pp. 611–615, Oct. 2004.
 - [122] J. . Breen, R. Burch, and H. . Coleman, “Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 1, pp. 65–74, 2002.
 - [123] H. Idriss, M. Scott, J. Llorca, S. C. Chan, W. Chiu, P.-Y. Sheng, A. Yee, M. a Blackford, S. J. Pas, A. J. Hill, F. M. Alamgir, R. Rettew, C. Petersburg, S. D. Senanayake, and M. a Barteau, “A phenomenological study of the metal-oxide interface: the role of catalysis in hydrogen production from renewable resources,” *ChemSusChem*, vol. 1, no. 11, pp. 905–910, 2008.
 - [124] M. Dömök, A. Oszkó, K. Baán, I. Sarusi, and A. Erdőhelyi, “Reforming of ethanol on Pt/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 383, no. 1, pp. 33–42, 2010.
 - [125] M. Scott, M. Goeffroy, W. Chiu, M. A. Blackford, and H. Idriss, “Hydrogen production from ethanol over Rh-Pd/CeO₂ catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 51, no. 1–4, pp. 13–21, 2008.
 - [126] V. Gryaznov, “Membrane catalysis,” *Catal. Today*, vol. 51, no. 3, pp. 391–395, 1999.
 - [127] S. Uemiyā, T. Matsuda, and E. Kikuchi, “Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics,” *J. Memb. Sci.*, vol. 56, no. 3, pp. 315–325, 1991.
 - [128] N. J. Divins, E. López, Á. Rodríguez, D. Vega, and J. Llorca, “Bio-ethanol steam reforming and autothermal reforming in 3-μm channels coated with RhPd/CeO₂ for hydrogen generation,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 64, pp. 31–37, Feb. 2013.
 - [129] R. Espinal, A. Anzola, E. Adrover, M. Roig, R. Chimentao, F. Medina, E. López, D. Borio, and J. Llorca, “Durable ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor at moderate temperature over cobalt hydrotalcite,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 21, pp. 10902–10910, 2014.
 - [130] T. Searchinger, R. Heimlich, R. A. Houghton, F. Dong, A. Elobeid, J. Fabiosa, S. Tokgoz, D. Hayes, and T.-H. Yu, “Use of U.S. Croplands for Biofuels Increases Greenhouse Gases Through Emissions from Land-Use Change,” *Science (80-.)*, vol. 319, no. 5867, 2008.